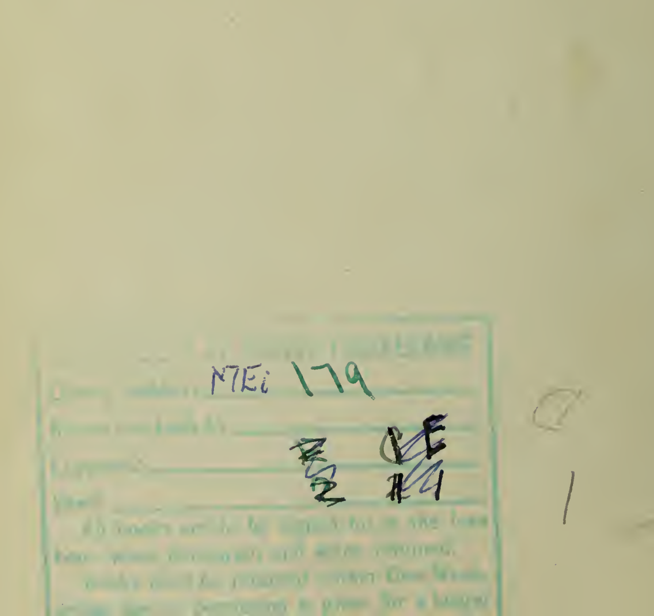

3 1761 0_ _2812 2







Die

Mikrostructur des Stahles

und die

currenten Härtungstheorien.

Von

Albert Sauveur.

Uebersetzt von Hanns Freiherrn v. Jüptner.

(Trans. Am. Inst. Ming. Eng., Colorado Meeting, September 1896.)

(Mit einer Tafel.)

Leipzig.
Verlag von Arthur Felix
1898.

Separat-Abdruck aus der
„Oesterreichischen Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen“.
XLVI. Jahrgang, 1898.

Einleitung.

Zum richtigen Verständniss dieser Arbeit ist klares Erfassen des Begriffes „kritische Punkte“ von Eisen und Stahl [1]) erforderlich, weshalb hier eine kurze Definition desselben gegeben wird

Kritische Punkte. — Wird ein Stück Stahl mit beispielsweise 0,50% Kohlenstoff oder mehr zu einer hohen Temperatur erhitzt und dann langsam erkalten gelassen, so erfolgt die Abkühlung anfangs gleichmäßig, bis eine Temperatur von etwa 700° C erreicht ist; nun tritt eine plötzliche Verzögerung im Fallen der Temperatur ein, welche eine Wärmeentwicklung anzeigt, die oft so beträchtlich ist, dass sie einen momentanen Stillstand in der Abkühlung, oder sogar eine thatsächliche Erhöhung der messbaren Temperatur — eine „Recalescenz“ — des sich abkühlenden Metalles verursacht. Nach dieser Verzögerung schreitet die Abkühlung wieder regelmäßig fort, bis die Lufttemperatur erreicht ist. Diese Verzögerung, welche eine bedeutende, mit Wärmeentwicklung verbundene Zustandsänderung anzeigt, nennt man einen „kritischen Punkt“. Osmond, welcher der erste war, der die Lage und Größe der kritischen Punkte mit Hilfe des ausgezeichneten Pyrometers von Le Chatelier genau bestimmte, adoptirt die von Chernoff für dieselben gewählte Bezeichnung mit dem Buchstaben A.

Beim Erhitzen tritt, wie die Erfahrung lehrt, die umgekehrte Erscheinung ein, nämlich Wärmeabsorption,

---

[1]) Siehe H. M. Howe's „Heat Treatment of Steel“, Trans. Am. Inst. Ming. Eng. 23, pag. 466.

welche eine Verzögerung im Steigen der Temperatur verursacht. Um den kritischen Punkt, der bei der Abkühlung auftritt, von jenem zu unterscheiden, welcher sich beim Erwärmen zeigt, wird ersterer mit Ar, letzterer mit Ac bezeichnet. Diese beiden Verzögerungen liegen jedoch nicht bei derselben Temperatur, vielmehr liegt Ac um einige 30° höher als Ar.

Howe hat nachgewiesen, dass die Verzögerung bei Ar, oder richtiger die Zustandsänderung, welche diese Verzögerung verursacht, nur dann in die Erscheinung tritt, wenn der Stahl vorher über den Punkt Ac erhitzt worden ist, und dass umgekehrt die Zustandsänderung, welche Ac hervorruft, nur dann stattfinden kann, wenn der Stahl vorher bis unterhalb Ar abgekühlt wurde. Somit müssen die Verzögerungen Ar und Ac, obwohl sie nicht genau bei denselben Temperaturen auftreten, unbedingt entgegengesetzte Phasen desselben Phänomens sein; das heißt, die Zustandsänderung bei Ar muss eine Umkehrung jener bei Ac sein.

Howe und Osmond haben gezeigt, dass der kritische Punkt Ar durch Beschleunigung der Abkühlung proportional herabsinkt, bis er endlich bei plötzlicher Abkühlung (beim Abschrecken) ganz verschwindet, das heißt die Zustandsänderung bei Ar nicht stattfindet. Gewisse Zustände, welche oberhalb Ar existiren, werden also durch das Abschrecken erhalten, und diesem Umstande schreiben die verschiedenen Theorien die Härte des abgeschreckten Stahles zu. Alle diese Theorien unterscheiden sich von einander nur in Bezug auf die Natur desjenigen, was bei der plötzlichen Abkühlung erhalten bleibt. Die Wärme der Verzögerung Ar bleibt im gehärteten Stahle latent und kann, nach Osmond, durch Lösen des Metalles in Kupfer-Ammonium-Chloridlösung erkennbar gemacht werden, indem derselbe hiebei mehr Wärme entwickelt als ungehärteter. Diese latente Wärme wird auch beim Tempern frei und bewirkt eine Temperatursteigerung.[2]) Es liegt die Annahme nahe, dass —

[2]) F. Osmond, „On the Critical Points of Iron and Steel". Journ. of the Iron and Steel Inst., 1890, Vol. I.

wenn wir das Metall so schnell erhitzen könnten, als wir es abzukühlen vermögen — es möglich sein würde, die Temperatur über dem Punkt Ac zu erhöhen, ohne die Zustandsänderung von Ac hervorzurufen, so dass der Stahl, wenn er nun abgeschreckt würde, nicht gehärtet wäre.

Stahlsorten mit hohem oder mittlerem Kohlenstoffgehalt haben nur einen kritischen Punkt, während weiche Stahlsorten sowohl beim Abkühlen als beim Erwärmen zwei oder drei solche zeigen. Um dieselben von einander zu unterscheiden, werden sie mit Ar_3, Ar_2, Ar_1 (für die Kühlung), beziehungsweise mit Ac_3, Ac_2 und Ac_1 (für die Erwärmung) bezeichnet.

Man vermuthet, dass die beiden oberen Verzögerungen bei einem über 0,25% steigenden Kohlenstoffgehalte zusammenfallen, so dass Ar_2 dann einen kritischen Doppelpunkt bezeichnet, der $Ar_{3,2}$ genannt werden sollte. Aehnlich wäre die einzige, bei einem Stahl mit mehr als 0,5% Kohlenstoff vorkommende Verzögerung als ein Tripelpunkt $Ar_{3,2,1}$ aufzufassen. Diese Bezeichnung bringt es zum Ausdruck, dass die drei bei weichem Stahl getrennt auftretenden kritischen Punkte, respective Zustandsänderungen in kohlenstoffreichem Stahl gleichzeitig bei der Temperatur $Ar_{3,2,1}$ stattfinden, während die Bezeichnung Ar_1 die Ansicht versinnbildlichen würde, dass hier nur eine einzige Zustandsänderung platzgreift, während die beiden höher gelegenen Umwandlungen ausbleiben. Thatsächlich nimmt man allgemein an, dass die einzige Wärmeentwicklung bei der Abkühlung kohlenstoffreichen Stahles durch drei gleichzeitige, aber verschiedene Zustandsänderungen bedingt ist; allein diese Frage wurde nie befriedigend untersucht. Hier wurde jene Bezeichnung hiefür adoptirt, welche diese allgemeine Anschauung zum Ausdrucke bringt. Betrachtet man die Verzögerungen zusammen (collectively), so werden sie im Folgenden — ohne Rücksicht auf ihre Zahl — als kritisches (Temperatur-) Intervall (critical range) benannt.

Fig. 32, Taf. I, zeigt die Lage der bei Abkühlung von Stahlsorten verschiedenen Kohlenstoffgehaltes auf-

tretenden kritischen Punkte graphisch. In derselben bezieht sich die Breite des schwarzen Streifens nicht auf die Intensität, sondern nur auf den Temperaturumfang der Verzögerungen. Beispielsweise zeigt die Figur, dass die einzige, bei kohlenstoffreichem Stahl auftretende Verzögerung bei ungefähr 680° C beginnt und bei etwa 640° C endet. Die Maximal-Wärmeentwicklung liegt irgendwo zwischen diesen Grenzen, aber nicht nothwendig in der Mitte.

Diese graphische Uebersicht wurde durch Zusammenstellung der Untersuchungsresultate von Osmond, Howe, Roberts-Austen, Arnold und Sauveur erhalten; und mit einer oder zwei Ausnahmen fallen alle diese Angaben sehr nahe innerhalb die hier bezeichneten Grenzen.

Wir sehen, dass Stahl mit 0,02 bis 0,07 % Kohlenstoff nur die zwei oberen Verzögerungen, Ar_3 und Ar_2 besitzt, während sich bei solchem mit 0,07 bis 0,22 % Kohlenstoff drei bestimmte kritische Punkte Ar_3, Ar_2 und Ar_1, erkennen lassen. Hingegen zeigt Stahl mit 0,22 bis 0,43 % Kohlenstoff nur zwei Verzögerungen, $Ar_{3,2}$ und Ar_1. Ueber 0,43 % Kohlenstoff tritt, wie bereits erwähnt, ein einziger kritischer Punkt Ar_1 auf.

Wie die einzige Verzögerung des harten Stahles repräsentiren auch die mehrfachen Verzögerungen des weichen Stahles umkehrbare Zustandsänderungen. Ac_3 und Ac_1 liegen bei einer etwas höheren Temperatur als Ar_3 und Ar_1, während Ac_2 und Ar_2 nahe auf dieselben Temperaturen fallen. Gewisse Verunreinigungen, besonders Mangan, Nickel, Chrom und Wolfram, erniedrigen die kritischen Punkte sehr bedeutend. Mangan und Nickel bringen dieselben, wenn in hinreichenden Mengen zugegen, scheinbar zum Verschwinden (wahrscheinlich indem sie eine Erniedrigung derselben unter die Lufttemperatur bewirken). Auch ist es wahrscheinlich, dass die drei kritischen Punkte bis zu einem um so höheren Kohlenstoffgehalte getrennt bleiben, je reiner der Stahl ist.

Die Ansichten über diese Verzögerungen werden später besprochen werden. Hier genügt es, den Begriff

„kritische Punkte“ fixirt zu haben. Es sind Verzögerungen, welche während des Erhitzens oder Abkühlens von Stahlstücken auftreten und welche das Vorsichgehen wichtiger, mit Wärmeabsorption oder Wärmeentwicklung verbundener Zustandsänderungen anzeigen; Zustandsänderungen, welche die chemischen, physikalischen und mechanischen Eigenschaften des Metalles in hohem Grade beeinflussen.

Im Folgenden sollen die während der Abkühlung von Stahl mit verschiedenem Kohlenstoffgehalte auftretenden Aenderungen in der Mikrostructur eingehender besprochen werden, um dann zu untersuchen, in welchem Zusammenhange diese bei den kritischen Punkten auftretenden Structuränderungen mit den herrschenden Härtungstheorien stehen.

I. Mikrostructur des Stahles.

Studium der Mikrostructur polirten Stahles. — Es wird nicht unnütz sein, in wenigen Worten darauf einzugehen, in welcher Weise die Mikrostructur auf polirten Eisen- und Stahl-Schnitten sichtbar gemacht werden kann, da dies von größter Wichtigkeit für die Mikroskopie des Eisens ist.

Betrachtet man eine polirte Stahlfläche, deren Bestandtheile keine bedeutend verschiedene Härte besitzen, unter dem Mikroskope, so wird man wenig oder nichts von ihrer Structur erkennen. Bei schiefer Beleuchtung erscheint die ganze Fläche gleichförmig dunkel, bei senkrechter aber gleichförmig hell.

Es ist daher nothwendig, die Schlifffläche einer derartigen Vorbereitung zu unterziehen, dass die einzelnen Bestandtheile unter dem Mikroskope unterscheidbar werden. Man kann dies ganz gut als „Entwickeln der Structur“ bezeichnen. Gewöhnlich erfolgt dies unter Zuhilfenahme chemischer Actionen, durch einen Aetzprocess, welcher einige der Bestandtheile verschieden färbt, während andere unangegriffen und glänzend bleiben.

Fehlerhafte Aetzung ist schädlich; sie zerstört die wahre Structur des Objectes und verleitet leicht zu falschen Schlüssen. Hingegen bringt eine gut durchge-

führte Entwicklung fast immer die Structur klar zur Ansicht. Sauveur gab nach Kurzem die allgemein gebräuchliche Aetzung mit sehr verdünnter Säure auf und benützt nun die folgende Methode:

Die passend befestigte, gut geschliffene Probe wird in concentrirte Salpetersäure (1,42 sp. G.) getaucht, welche zufolge der resultirenden Passivität des Eisens wenig oder keine Einwirkung auf die polirte Fläche ausübt. Nun bringt man das Probestück unter einen starken Strom fließenden Wassers und wäscht die Säure sorgfältig vollständig ab Sobald die Lage concentrirter Säure, welche die Schlifffläche bedeckt, durch den Wasserstrahl verdünnt wird, greift sie den Stahl, und zwar anfangs sehr heftig an; da aber das Wasser bald jede Spur der Säure entfernt, dauert dies nur so kurze Zeit, dass jede Gefahr ausgeschlossen ist, eine zu tiefe Aetzung zu erhalten. Eine derartige Behandlung entwickelt die Aetzung scharf und deutlich, die Aetzung erfolgt gleichmäßig über die ganze Fläche, ohne die Bildung störender, färbiger Häute und ohne das ungleiche Aussehen verschiedener Partien der Schlifffläche, das bei Anwendung verdünnter Säure so störend und täuschend ist. Manchmal ist es nöthig, die Aetzung zu wiederholen, um die Entwicklung der Structur deutlicher zu machen; mehr als zweimaliges Eintauchen ist jedoch selten erforderlich. Nun wäscht man das Probestück mit Alkohol und trocknet es rasch mit einem weichen Tuche ab, oder noch besser vor einer Gebläsedüse, wenn eine solche zur Hand ist.

Bis zur letzten sehr beachtenswerthen Publication Osmond's über „mikroskopische Metallographie“ [3]) benützte Sauveur bloß die eben beschriebene Methode. In der oben citirten Abhandlung beschreibt Osmond eine Aetzmethode mit Jodtinctur, welche ausgezeichnete Resultate gibt. Der Vorgang ist folgender: Man gießt auf die polirte Fläche einen oder zwei Tropfen gewöhnliche Jodtinctur (Osmond empfiehlt einen Tropfen pro Quadratcentimeter) und lässt sie so lange einwirken,

---

[3]) Méthode générale pour l'Analyse micrographique des Aciers au Carbone. — Soc. d'Encour. pour l'Ind. Nat. Paris, Mai 1895.

bis sie entfärbt ist. Nun wäscht man mit Alkohol und trocknet rasch mit einem weichen Tuch oder vor dem Gebläse. Sauveur zieht eine mit dem gleichen Volum Alkohol verdünnte Jodtinctur vor. Manchmal muss diese Operation zweimal und öfter durchgeführt werden, um eine befriedigende Aetzung zu erzielen. Beide Methoden sind gut, und es ist schwer zu sagen, wann die eine oder die andere vorzuziehen sei. Wahrscheinlich ist die Behandlung mit Jodtinctur empfehlenswerther, wenn die feinsten Details der Structur, wie die zarten Blättchen des Perlit zur Ansicht gebracht werden sollen, während für Untersuchungen mit schwachen Vergrößerungen die Salpetersäure-Methode wirksamer ist. Doch gilt selbst diese Regel nicht in allen Fällen.

Eine andere Methode, die Präparate fertigzustellen, ist das sogenannte „Reliefschleifen". Sie besteht darin, dass man sich zum Fertigpoliren einer nachgiebigen Unterlage bedient, so dass die verschiedenen Bestandtheile ungleichmäßig abgeschliffen werden und die härtesten ein Relief bilden. Wenn die Bestandtheile in ihrer Härte stark differiren, lässt das Mikroskop die Structur ohne weitere Behandlung erkennen. Diese Methode bietet ein gutes Mittel zur Beurtheilung der relativen Härte der einzelnen Bestandtheile. Eine gute Unterlage für das Reliefschleifen bildet ein weicher Holzblock, über welchen ein Stück ganz mit Wasser durchtränktes Pergament gespannt ist. Als Polirmittel dient eine kleine Menge feinstes Juwelier-Roth.

Mikroskopische Bestandtheile des Stahles. Zunächst wollen wir die allgemeinen Eigenschaften der verschiedenen mikroskopischen Stahlbestandtheile untersuchen und dann die Bedingungen ihres Auftretens im Stahl von verschiedenem Kohlenstoffgehalte und nach dem Abschrecken bei verschiedenen Temperaturen discutiren.

Jeder Kohlenstoffstahl, ob abgeschreckt oder langsam abgekühlt, besteht aus einem oder mehreren der folgenden vier Primär-Bestandtheile: Ferrit, Cementit, Perlit und Martensit. Die drei ersten Namen wurden von Howe, der letzte von Osmond vorgeschlagen.

Ferrit. — Dieser ist kohlenstofffreies Eisen. Ob er auch ebenso frei ist von den anderen im Stahl gewöhnlich vorkommenden Verunreinigungen, wurde noch nicht nachgewiesen. Thatsächlich ist es recht gut möglich, dass die Ferritkörner einigermaßen mit Verunreinigungen durchtränkt sind. Der Ferrit tritt in drei Hauptformen auf:

1. Ist derselbe in beträchtlichen Mengen zugegen wie in weichem Stahl bei langsamer Abkühlung oder nach dem Abschrecken unterhalb des kritischen Temperatur-Intervalles, so sondert er sich in relativ großen Massen ab und krystallisirt in vieleckigen Körnern, die unvollkommen entwickelte Krystalle des tesseralen Systemes, meist Hexaëder und Octaëder darstellen (Taf. I, Fig 2, 3, 4 und 29). In den Zeichnungen ist der Ferrit weiß gelassen, während das schwarze Netzwerk die Begrenzung der Körner darstellt.

2. In mittelhartem, langsam von einer höheren Temperatur abgekühltem Stahl, in welchem der Ferrit nur in kleinen Mengen vorhanden ist, bildet er verschieden dicke, den Perlit einhüllende Häute. Ein beliebiger Schnitt zeigt die Netzwerkstructur, wobei der Perlit die Maschen bildet (Fig. 31). Wird derartiger Stahl jedoch bei relativ niederer Temperatur geschmiedet oder auf eine niedere Temperatur (wenig über das kritische Intervall) erhitzt, so erscheinen Perlit und Ferrit innig gemischt, so dass die Fläche ein amorphes Ansehen erhält.

3. Der Ferrit bildet einen Formbestandtheil des Perlit, der aus einer innigen Mischung von Ferrit und Cementit besteht. Um diese Form von den beiden ersteren zu unterscheiden, soll sie hier als ausgeschiedener Ferrit (segregated ferrite) bezeichnet werden, während erstere freier Ferrit (structuraly free ferrite) genannt werden möge.

Freier Ferrit bildet thatsächlich die ganze Masse des kohlenstofffreien Eisens. Mit wachsendem Kohlenstoffgehalte vermindert sich der freie Ferrit und verschwindet bei etwa 0,80% Kohlenstoff gänzlich, so

dass der Stahl dann ganz aus Perlit besteht (siehe Fig. 34 und 12).

Das Aetzen der Schlifffläche mit Jod oder Salpetersäure lässt den Ferrit weiss und glänzend und macht die Trennungslinien zwischen den Körnern sichtbar (s. Fig. 29). Bei tieferer Aetzung werden jedoch einzelne Körner leicht gefärbt oder bekommen ein geflecktes Aussehen, während andere glänzend bleiben. Der Ferrit ist der weichste aller auftretenden Bestandtheile, er wird beim Poliren leichter und rascher abgerieben als die übrigen, so dass unter dem Mikroskope im Vergleiche zum Ferrit alle übrigen Bestandtheile ein Relief bilden.

Cementit ist eine Verbindung von Eisen mit Cementkohlenstoff, das ist Kohlenstoff, wie er im ungehärteten Stahle existirt. Dieses Carbid entspricht der Formel Fe_3 C. Schon 1885 erkannten Abel und Müller, welche von einander unabhängig arbeiteten, die Gegenwart solchen Carbides in ungehärtetem Stahl, und die neueren Untersuchungen von Arnold und Read[4]) haben die Schlussfolgerungen ersterer Gelehrten vollkommen bestätigt, so dass heute kaum irgend ein Zweifel über die chemische Zusammensetzung des Cementit möglich ist. In Stahl mit hohem Mangangehalte ist es jedoch sehr wahrscheinlich, dass dieser Bestandtheil ein Doppelcarbid von Eisen und Mangan ist.

Wie Ferrit erscheint auch der Cementit:

1. in ausgeschiedenen Massen — in hartem Stahl — doch bleibt er stets structurlos (s. Fig. 30). Der ein Relief bildende weiße Bestandtheil ist Cementit, der dunkle ist Perlit. In den Zeichnungen der Tafel I ist der Cementit schwarz abgebildet, um ihn von dem weiß gelassenen Ferrit zu unterscheiden.

2. Als sehr dünnes Häutchen, wenn er unter gewissen Umständen in kleinen Mengen vorhanden ist (s. Fig. 14).

3. Als Structurelement des Perlit.

Der Cementit bleibt — auch nach wiederholter Aetzung mit Jod oder Salpetersäure — hell und glänzend.

---

[4]) „The chemical relations of carbon and iron", Journ. Chem. Soc., August 1894.

Er hat stärkeren Metallglanz als Ferrit; einem erfahrenen Auge genügt diese Eigenschaft allein, um ihn zu erkennen. Wie Ferrit der weichste, ist Cementit der härteste Bestandtheil, so dass letzterer gegenüber allen anderen ein Relief bildet, besonders wenn das Fertigpoliren mittels eines weichen, nachgiebigen Trägers für das Schleifmittel erfolgt. Ueberdies hat der freie Ferrit eine körnige Structur, während der Cementit immer structurlos ist. Auch kann Cementit durch eine Nadel nicht geritzt werden, während der weiche Ferrit in dieser Weise leicht markirt wird. Freier Cementit kommt im weichen oder mittelharten Stahl nicht vor. Er tritt erst in Stahl mit über 0,90% Kohlenstoff auf und seine Menge wächst proportional dem Kohlenstoffgehalte. In Stahl mit 2% Kohlenstoff bildet er ungefähr 23% der Masse (s. Fig. 34 u. 16). Freier Ferrit und freier Cementit kommen in demselben Stahle nie zusammen vor. Ersterer bildet in weichen und mittelharten Stahlsorten, letzterer in kohlenstoffreichem Stahl einen Bestandtheil des Perlit (s. Fig. 34).

Perlit. — Wie bereits erwähnt, ist der Perlit strenge genommen kein Elementarbestandtheil des Stahles, aber dessenungeachtet ist er ein sehr bestimmter Bestandtheil desselben.

Um die Structur des Perlit befriedigend zu erkennen, ist eine mindestens 300malige lineare Vergrößerung erforderlich. Unter diesen Umständen müssen wir — wie dies zuerst von Osmond hervorgehoben wurde — zwischen blättrigem und körnigem Perlit unterscheiden. Die blättrige Varietät ist am besten in einem von hoher Temperatur recht langsam abgekühlten — besonders in ausgeglühtem — Stahl zu finden. Diese Structur wird um so deutlicher charakterisirt, je länger geglüht wurde. Diese Varietät wird als blätterig bezeichnet, weil sie aus abwechselnden dünnen Blättchen oder Lamellen von Ferrit und Cementit besteht. Diese Structur bewirkt unter dem Mikroskope ein schönes Farbenspiel, wie Perlmutter, weshalb ihn sein erster Entdecker Dr. Sorby als „pearly constituent", Howe aber als „pearlyte" (Perlit) bezeichnet.

Die Gegenwart von ausgesprochen blättrigem Perlit gibt den sicheren Nachweis, dass der Stahl ausgeglüht oder von einer hohen Temperatur langsam und ungestört abkühlen gelassen wurde. Die körnige Varietät findet sich in Stahl, der bis zu einer relativ niederen Temperatur herabgeschmiedet oder nur bis zu einer niederen Temperatur wieder erhitzt wurde. Wie der Name andeutet, besitzt diese Varietät ein einigermaßen körniges Aussehen und besteht aus einer Mischung kleiner, unregelmäßiger Körnchen von Cementit und Ferrit. Perlit ist im ungehärteten Stahle stets vorhanden — bei niederem Kohlenstoffgehalte in sehr kleinen Mengen, bei steigendem Kohlenstoffgehalte aber sich rapid vermehrend. Enthält der Stahl ungefähr 0,80% Kohlenstoff, so besteht die ganze Masse aus Perlit. Bei weiterer Zunahme des Kohlenstoffgehaltes verringert sich die Perlitmenge, indem dieser Bestandtheil nach und nach durch freien Cementit verdrängt wird (s. Fig. 34).

Perlit wird durch Jod und durch Salpeteräure dunkel gefärbt; er bildet immer den dunklen Bestandtheil des ungehärteten Stahles.

Wie eben erwähnt, besteht Stahl mit etwa 0,80% Kohlenstoff nur aus Perlit. Professor Arnold nennt diesen Punkt sehr richtig „Sättigungspunkt" (the saturation point) des Stahles, und findet, dass bei Stahl, der — mit Ausnahme von Kohlenstoff — nur sehr geringe Mengen fremder Stoffe enthält, etwa 90% Kohlenstoff zur Sättigung erforderlich sind, das heißt, dass erst wenn dieser Gehalt erreicht ist, aller freie Ferrit verschwindet. Bei den gewöhnlichen Stahlsorten jedoch, welche 0,40 bis 1,00% Mangan und 0,75 bis 1,25% an allen fremden Begleitstoffen enthalten, liegt der Sättigungspunkt sehr nahe bei 0,80% Kohlenstoff.

Es ist vollkommen sicher, dass zur Sättigung des Stahles umsomehr Kohlenstoff erforderlich ist, je reiner derselbe ist. Dies hängt zweifellos theilweise damit zusammen, dass ein unreiner Stahl weniger sättigungsfähiges Eisen enthält; aber auch die Gegenwart beträchtlicher Manganmengen, welche ein Doppelcarbid bilden, vermindert die erforderliche Kohlenstoffmenge (?).

Der Perlit des gewöhnlichen Stahles enthält daher etwa 0,80% Kohlenstoff oder circa 12% Cementit (Fe_3 C) und 88% Ferrit, rund 1 Theil Cementit auf 7 Theile Ferrit.

Die Structur des ungehärteten Stahles erklärt sich in folgender Weise: Der im Stahle vorhandene Kohlenstoff vereinigt sich mit einem Theile des Eisens zu Fe_3 C oder Cementit. Die Formelemente Ferrit und Cementit vereinigen sich nun in bestimmten Verhältnissen zu morphologischen Gebilden höherer Ordnung, zu Perlit, wobei — je nach den Umständen — ein Ueberschuss von Ferrit (bei weichem Stahle) oder von Cementit (bei hartem Stahle) als solcher frei existiren kann (s. Fig. 34). Kennt man die Zusammensetzung von Cementit und Perlit, so kann die theoretische mikrographische Zusammensetzung eines Kohlenstoffstahles leicht berechnet werden. Enthält beispielsweise der Stahl 0,50% Kohlenstoff, so wissen wir, dass sich dieser Kohlenstoff mit einer gewissen Menge Eisen zu Cementit — Fe_3 C (6,67 C + 93,33 Fe) in folgendem Verhältnisse verbinden werden:

$$\begin{array}{ccccccc} C & & Fe_3C & & C & & \\ 6{,}67 & : & 100 & = & 0{,}50 & : & x \end{array}$$

dass der Stahl also 7,50% Cementit enthalten muss. Dieser Cementit vereinigt sich nun mit einer weiteren Eisenmenge zu Perlit (12 Fe_3 C + 88 Fe):

$$\begin{array}{ccccccc} Fe_3C & & Perlit & & Fe_3C & & \\ 12 & : & 100 & = & 7{,}50 & : & x \end{array}$$

so dass der Stahl 62,50% Perlit enthält. Der Rest, das ist 37,50%, ist freier Ferrit. Enthält der Stahl mehr als 0,80% Kohlenstoff (beispielsweise 1,20%), so haben wir einen Ueberschuss an Cementit. Die Zusammensetzung kann dann in folgender Weise ermittelt werden: 1,20% Kohlenstoff entsprechen 18% Cementit, so dass noch 82% freies Eisen übrig bleiben, die sich mit einem Theile des Cementites in dem Verhältnisse:

$$\begin{array}{ccccccc} Fe & & Fe_3C & & Fe & & \\ 88 & : & 12 & = & 82 & : & x \end{array}$$

also mit 11,18% Cementit zu Perlit verbinden, so dass 6,82% Cementit frei bleiben. Somit besteht dieser Stahl aus 93,18% Perlit und 6,82% freiem Cementit.

Diese Zahlen würden wahrscheinlich absolut richtig sein, wenn der Stahl nichts als Eisen und Kohlenstoff enthielte. Die im Stahle stets vorkommenden Begleitstoffe müssen dieselben jedoch nothwendig ändern, so dass diese Berechnungen nur approximativ werden. In der folgenden Tabelle wurde die mikrographische Zusammensetzung ungehärteten Stahles mit verschiedenem Kohlenstoffgehalte in der erwähnten Weise berechnet und die Decimalen abgerundet.

Tabelle I. — Theoretische mikrographische Zusammensetzung von ungehärtetem Kohlenstoffstahl.

C %	Mikrographische Zusammensetzung, %			C %	Mikrographische Zusammensetzung, %		
	Perlit	Ferrit	Cementit		Perlit	Ferrit	Cementit
0	0	100	0	1,30	91	0	9
0,10	12	88	0	1,40	90	0	10
0,20	25	75	0	1,50	88	0	12
0,30	37	63	0	1,60	86	0	14
0,40	50	50	0	1,70	85	0	15
0,50	62	38	0	1,80	83	0	17
0,60	75	35	0	1,90	81	0	19
0,70	87	13	0	2,00	80	0	20
0,80	100	0	0	2,10	78	0	22
0,90	98	0	2	2,20	76	0	24
1,00	97	0	3	2,30	74	0	26
1,10	95	0	5	2,40	73	0	27
1,20	93	0	7	2,50	71	0	29

Martensit ist jener Bestandtheil, welcher bei hoher Temperatur existirt, und welcher — durch schnelle Abkühlung erhalten — die Härte des abgeschreckten Stahles bewirkt. Während wir über die Zusammensetzung des Ferrit, Cementit und Perlit genügend unterrichtet sind, wissen wir über die wahre Natur des Martensit nur sehr wenig. Wirklich wäre, wenn wir seine Zusammensetzung ermitteln könnten, die Härtung des Stahles nicht länger ein ungelöstes Problem. Jede Theorie, welche die Härtung des Stahles zu erklären unternahm, hat dem Martensit jene Zusammensetzung beigelegt, welche

dieser Theorie entspricht. Ueber seine wirkliche Zusammensetzung haben wir jedoch keinen directen Nachweis.

Martensit enthält Eisen und Kohlenstoff, aber nicht in bestimmten Verhältnissen, wie der Perlit. Sein Kohlenstoffgehalt schwankt zwischen 0,12% in sehr weichem, ober der kritischen Temperatur abgeschrecktem Stahl, bis 0,90% in hartem Stahl. Er bildet etwa 75% von sehr weichem, abgeschrecktem Stahl (der Rest ist Ferrit), während er 100% von gehärtetem Stahl mit 0,25% bis 0,80% Kohlenstoff ausmacht. In kohlenstoffreicherem Stahl tritt neben Martensit etwas freier Cementit auf (s. Taf. I, Fig. 34 u. Fig. 1—16). Aus diesem Grunde ist seine Härte auch eine sehr verschiedene. In seiner verdünntesten Form (wenn er die größte Menge Eisen enthält) ist er relativ weich, während kohlenstoffreicher Martensit außerordentlich hart wird, wenn auch nie so hart wie Cementit.

Die Zusammensetzung des Martensits wird später eingehender discutirt werden.

Der Martensit wird sowohl durch Jod als durch Salpetersäure gefärbt, doch ändert sich die Intensität der Färbung mit seinem Kohlenstoffgehalte. Sehr verdünnt, wie in weichem, ober der kritischen Temperaturzone abgeschrecktem Stahl (Taf. I, Fig. 1) nimmt er eine lichtgelbliche Färbung an, welche mit dem Kohlenstoffgehalte an Stärke zunimmt. Kohlenstoffreicher Martensit (= Martensit aus kohlenstoffreichem Stahle) wird beim Aetzen weit dunkler gefärbt, u. zw. ebenso dunkel und sogar dunkler, wie Perlit bei gleicher Behandlung. Verdünnter Martensit ist vom Perlit durch seine lichtgelbe Färbung leicht zu unterscheiden. Bei kohlenstoffreicheren oder concentrirteren Varietäten ist die Färbung allein kein sicherer Führer mehr, und es muss dann die Structur als Unterscheidungsmerkmal benützt werden. Ist der Perlit blätterig, so ist keine Verwechslung möglich; bei körnigem Perlit ist die Unterscheidung schwieriger, und die Structur muss dann genau untersucht werden. Nach Osmond zeigt der Martensit oft Gruppen paralleler Nadeln oder rectilinearer Fasern, welche einander häufig kreuzen.

Es muss darauf aufmerksam gemacht werden, dass sehr starke Vergrößerungen nothwendig sind, um die Structur des Martensit zu erkennen, und dass trotzdem die Details so zart und oft so verwirrt sind, dass uns der Anblick nur wenig über seine Natur aufklärt. Sauveur findet jedoch starke Anzeichen dafür, dass der Martensit, ebenso wie der Perlit, aus zwei Bestandtheilen verschiedener Härte zusammengesetzt ist.

Fassen wir alles zusammen, so finden wir, dass aller ungehärtete Stahl aus Perlit allein, oder aus diesem mit Ferrit oder Cementit gemengt besteht. Aller gehärtete Stahl besteht entweder aus Martensit allein, oder aus einem Gemenge von diesem mit Ferrit oder Cementit. Dieses Verhalten ist in Taf. I, Fig. 33 graphisch dargestellt.

Osmond beschreibt in seiner früher erwähnten Arbeit noch zwei weitere Bestandtheile, welche er als Sorbit und Troostit bezeichnet. Dieselben wurden hier nicht in Betracht gezogen, weil Sauveur nicht im Stande war, sie befriedigend zu identificiren, aber auch, weil dieselben, wie Osmond sich ausdrückt, nur „Uebergangsformen“ sind, die bei den durch thermische Behandlung des Stahles verursachten Structuränderungen nur eine kurze Existenz haben. Auch wenn deren Existenz zweifellos wäre, würden sie in keiner Weise die auf mikroskopische Beobachtungen basirten Deductionen beeinflussen. Osmond findet, dass beim Aetzen kohlenstoffreichen Stahles, der etwas über die kritische Zone erhitzt worden war, mit Jod Theile des Perlites entweder gänzlich oder doch wenigstens einige seiner Lamellen Färbung annehmen. Da aber sowohl Cementit als Ferrit bei dieser Behandlung hell bleiben sollen, vermuthet er die Gegenwart eines neuen Bestandtheiles, Sorbit, und nimmt an, dass der Perlit eines solchen Stahles aus Perlit und Sorbit, oder aus Cementit und Sorbit, oder endlich aus zwei verschieden gefärbten Sorbitarten bestehe. Er nimmt an, dass er etwas Härtungskohle enthalte und eine Uebergangszone zwischen Ferrit und Cementit (im ungehärteten), respective zwischen Cementit und Martensit (im abgeschreckten Stahle) darstelle.

Den Troostit findet Osmond in zwischen den kritischen Punkten abgeschrecktem Stahl, zwischen dem Martensit und Ferrit. Er ist eine Uebergangsform zwischen Ferrit und Martensit, über dessen chemische Zusammensetzung nichts bekannt ist.

Mikrostructur von Stahl, der über, während und unter der kritischen Temperaturzone abgeschreckt wurde. Beim Studium der Mikrostructur abgeschreckten Stahles beabsichtigte Sauveur besonders, sich zu vergewissern, ob entsprechend den kritischen Punkten eine bemerkbare Veränderung vor sich gehe, und wenn dies der Fall ist, die Natur dieser Veränderungen zu bestimmen. Zu diesem Zwecke schien es am einfachsten, eine Anzahl von Stahlstangen mit verschiedenem Kohlenstoffgehalte beträchtlich über die kritische Zone zu erhitzen und nach langsamer Abkühlung zu verschiedenen Temperaturen über, zwischen und unter den kritischen Punkten abzuschrecken. Auf diese Weise erhält man im kalten Metalle dasselbe Structurbild wie bei der Abschreckungstemperatur und kann hieraus die Structurveränderungen beurtheilen, welche im Stahl beim langsamen Erkalten vor sich gehen und die Beziehungen zwischen diesen Structurveränderungen und den kritischen Punkten ermitteln.

Dem entsprechend wurden sechs Stahlproben mit respective 0,09, 0,21, 0,35, 0,80, 1,20 und 2,50% Kohlenstoff ausgewählt. Die ersten drei Proben wurden ihm von Howe, der die Lage ihrer kritischen Punkte genau bestimmt hatte, freundlich überlassen. Alle Proben waren Handelswaare mit 0,40 bis 0,90% Mangan und 0,60 bis 1,00 Gesammtverunreinigungen (Kohlenstoff nicht eingerechnet).

Verschiedene Stangen jeder Serie wurden über die kritische Zone erhitzt und vor dem Abschrecken langsam abkühlen gelassen. Das Abschrecken erfolgte bei einer Stange über Ar_3, bei einer anderen zwischen Ar_3 und Ar_2, bei der nächsten zwischen Ar_2 und Ar_1 und bei der letzten unter Ar_1 (Taf. I, Fig. 32).

Die Structurbilder dieser verschiedenen Proben wurden bei 200facher linearer Vergrößerung unter dem

Mikroskop gezeichnet und zur Vergleichung in Fig. 1—16 zusammengestellt. In Stahlsorten, welche die obere Verzögerung Ar_3 nicht besitzen, tritt auch ober Ar_2 keine Structuränderung ein, und in Stahlsorten, welche nur die untere Verzögerung Ar_1 besitzen, tritt auch nur eine einzige Structuränderung ein. Dies erklärt die Anordnung der Zeichnungen. Die Flächen, welche die verschiedenen Bestandtheile einnehmen, wurden mit dem Planimeter gemessen, und sind die betreffenden Procentwerthe in Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II. — Mikrographische Zusammensetzung einiger abgeschreckter Kohlenstoffstahlsorten.

<table>
<tr><th rowspan="2">Stahl Nr.</th><th rowspan="2">C %</th><th colspan="3">Abgeschreckt ober Ar_3 Volum % [5]</th><th colspan="3">Abgeschreckt zwischen Ar_3 und Ar_2 Volum %</th><th colspan="3">Abgeschreckt zwischen Ar_2 und Ar_1 Volum %</th><th colspan="3">Abgeschreckt unter Ar_1 oder langsam abgekühlt Volum %</th></tr>
<tr><th>Mart.</th><th>Ferrit</th><th>Cem.</th><th>Mart.</th><th>Ferrit</th><th>Cem.</th><th>Mart.</th><th>Ferrit</th><th>Cem.</th><th>Perlit</th><th>Ferrit</th><th>Cem.</th></tr>
<tr><td>1</td><td>0,09</td><td>77</td><td>23</td><td>0</td><td>27</td><td>73</td><td>0</td><td>11</td><td>89</td><td>0</td><td>10</td><td>90</td><td>0</td></tr>
<tr><td></td><td></td><td colspan="6">Abgeschreckt über Ar_2 Volum %</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr>
<tr><td></td><td></td><td colspan="2">Mart.</td><td colspan="2">Ferrit</td><td colspan="2">Cem</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr>
<tr><td>2</td><td>0,21</td><td colspan="2">100</td><td colspan="2">0</td><td colspan="2">0</td><td>31</td><td>69</td><td>0</td><td>23</td><td>77</td><td>0</td></tr>
<tr><td>3</td><td>0,35</td><td colspan="2">100</td><td colspan="2">0</td><td colspan="2">0</td><td>56</td><td>44</td><td>0</td><td>50</td><td>50</td><td>0</td></tr>
<tr><td></td><td></td><td colspan="9">Abgeschreckt über Ar_1 Volum %</td><td></td><td></td><td></td></tr>
<tr><td></td><td></td><td colspan="3">Martensit</td><td colspan="3">Ferrit</td><td colspan="3">Cementit</td><td></td><td></td><td></td></tr>
<tr><td>4</td><td>0,80</td><td colspan="3">100</td><td colspan="3">0</td><td colspan="3">0</td><td>100</td><td>0</td><td>0</td></tr>
<tr><td>5</td><td>1,20</td><td colspan="3">94</td><td colspan="3">0</td><td colspan="3">6</td><td>92</td><td>0</td><td>8</td></tr>
<tr><td>6</td><td>2,50</td><td colspan="3">80</td><td colspan="3">0</td><td colspan="3">20</td><td>77</td><td>0</td><td>23</td></tr>
</table>

Planimeter-Messungen. Eine kurze Beschreibung dürfte für Solche, welche ähnliche Unter-

[5]) Für praktische Zwecke kann man die Procente der Flächen den Volumprocenten gleich setzen; theoretisch ist dies jedoch nur dann wirklich der Fall, wenn die verschiedenen Bestandtheile vollkommen gleichförmig vertheilt sind und die Zahl ihrer Partikel ∞ ist.

suchungen zu machen haben, von Interesse sein. Die in Tabelle II zusammengestellten Resultate wurden von Flächen erhalten, die mindestens zweimal so groß waren, als die in der Tafel abgebildeten. Als Beispiel möge der Stahl mit 0,09% Kohlenstoff nach dem Abschrecken zwischen Ar_3 und Ar_2 dienen. Das wirklich gemessene Bild ist in Fig. 36 ersichtlich, doch sind hier zur Vereinfachung die Fugen zwischen den einzelnen Ferritkörnern nicht gezeichnet.

Es wäre die dem Martensit entsprechende Gesammtfläche zu bestimmen. Würden wir jede der kleinen Flächen selbständig messen, so wäre dies eine sehr lange und mühevolle Arbeit und außerdem würde die große Zahl der nothwendigen Planimeterablesungen eine Reihe von Fehlerquellen darbieten. Um die Operation zu vereinfachen und die möglichen Fehler bedeutend zu reduciren, werden alle die kleinen Flächen, wie die punktirten Linien zeigen, in eine zusammenhängende Kette vereinigt. Das auf Null gestellte Planimeter wird nun auf A eingestellt, und man führt dasselbe in der Richtung des Pfeiles in der Weise, als ob die kleine Fläche allein zu messen wäre. Erreicht man jedoch den Punkt B, so geht man, der punktirten Linie BC folgend, zum nächsten Korn über. Von C an verfolgt man die Contur des Kornes bis D, geht abermals zum nächsten Korn über, u. s. f., bis man den Punkt E auf der letzten kleinen Fläche erreicht. Nun verfolgt man die ganze Begrenzung dieses Kornes bis wieder nach E und geht nun von Korn zu Korn wieder zurück bis A, wobei man jedoch jenen Theilen der Körnergrenzen folgt, die früher ausgelassen worden waren. In dieser Weise wurden sämmtliche Körnchen ihrem ganzen Umfange nach umschrieben und der Fehler, der in der ersten Hälfte der Messung durch Verfolgung der punktirten Linien gemacht wurde, auf dem Rückwege compensirt, indem alle diese Linien nun in entgegengesetzter Richtung passirt wurden. Die Ablesung des Planimeters gibt also die Gesammtfläche des Martensits.

Die mikrographische Zusammensetzung der verschiedenen Proben wurde in dieser Art bestimmt und

das in Tabelle II zusammengestellte Resultat in Fig. 34 graphisch zur Anschauung gebracht. Letztere Darstellung erleichtert das Verständniss der Natur und Größe der bei den kritischen Punkten auftretenden Structuränderungen wesentlich.

Wie bereits erwähnt, hat die Menge der Verunreinigungen (abgesehen vom Kohlenstoff) einigen Einfluss auf die relativen Verhältnisse der mikrographischen Bestandtheile. Beispielsweise liegt der Sättigungspunkt von sehr reinem Stahl nahe bei 0,90% C. Wir können daher aus Fig. 34 die Zusammensetzung eines beliebigen Kohlenstoffstahles nicht mit absoluter Genauigkeit ableiten; aber sie gibt annähernde und bei der gewöhnlichen Handelswaare ganz befriedigende Resultate.

Sauveur hat es mehrfach versucht, den Kohlenstoffgehalt aus den Planimetermessungen unter der Annahme abzuleiten, dass der Perlit 0,80% C enthalte. Um jedoch vergleichbare Resultate zu erhalten, müsste der Stahl immer vor der mikroskopischen Untersuchung auf die nämliche Temperatur (am besten gerade über die kritische Zone) erhitzt werden, weil es sich ergab, dass Erhitzen auf verschiedene Temperaturen das Perlitvolum einigermaßen beeinflusst.

Aus den Zeichnungen Fig. 1—25 ist zu ersehen, dass jeder kritische Punkt von einer bestimmten Structuränderung begleitet ist. Hieraus folgt auch, dass die Structuränderungen genau den Verzögerungen entsprechen, da sie mit denselben beginnen und enden.

Wir wollen nun die Structuränderungen in jeder dieser Stahlserien einzeln besprechen.

Stahl Nr. I. — Kohlenstoff 0,09%. — Die Structuränderungen, welche in Stahl (selbst bei so niedrigem Kohlenstoffgehalte wie in diesem Falle) bei den kritischen Punkten stattfinden, sind so bedeutend, dass sie auch noch in Fig. 26—29 zur Anschauung gebracht werden. Diese Bilder zeigen bei 170facher linearer Vergrößerung die Structur von weichem Stahl, der respective über Ar_3, zwischen Ar_3 und Ar_2, zwischen Ar_2 und Ar_1 und unter Ar_1 abgeschreckt wurde.

In ersterem Falle besteht derselbe aus 77 % Martensit und 23 % Ferrit. Der Martensit enthält aber nur eine sehr geringe Menge von Kohlenstoff. Er nimmt beim Aetzen mit Jod oder Salpetersäure eine lichtgelbe Farbe an und ist nicht sehr hart, da er noch leicht mit einer Nadel geritzt werden kann. Zwischen Ar_3 und Ar_2 besteht der Stahl aus 27 % Martensit, die in unregelmäßigen Körnern in der Grundmasse von freiem Ferrit vertheilt sind. Der Martensit dieser Probe ist viel härter als der vorige und wird beim Aetzen ganz dunkel gefärbt. Er ist sehr hart, bildet nach dem Poliren auf einer weichen Unterlage ein deutliches Relief und kann durch eine Nadel nicht geritzt werden. Die Ferritkörner, welche in der Zeichnung (Fig. 2) gut zu erkennen sind, erscheinen in der Mikrophotographie (Fig. 27) undeutlich, was von der Schwierigkeit herrührt, die feinen Grenzlinien scharf einzustellen. Zwischen Ar_2 und Ar_1 verringert sich die Martensitmenge noch weiter, indem sie hier nur 11 Vol. % der ganzen Masse beträgt. Während der Verzögerung Ar_2 haben sich etwa 15 % des Ferrites, welcher bei höherer Temperatur im Martensit enthalten war, abgeschieden, wodurch die Menge des freien Ferrites auf 89 % erhöht wurde. Die Ferritkörner sind auf der Mikrophotographie (Fig. 28) nur unvollkommen ersichtlich. Nach dem Abschrecken unter Ar_1 zeigt das Structurbild 10 % Perlit und 90 % freien Ferrit. Während des kritischen Punktes Ar_1 verschwinden die oberhalb dieses Punktes vorhandenen 10 % Martensit unter Bildung von 10 % Perlit und 1 % Ferrit. Ebenso ist auch die mikrographische Zusammensetzung desselben Stahles nach langsamer Abkühlung; Abschrecken unter der kritischen Zone bewirkt somit weder eine Aenderung in der Natur noch in der relativen Menge der Bestandtheile. Dies gilt für jeden Stahl. In den Zeichnungen (Fig. 1—16) ist der Perlit vom Martensit unterschieden. In der Mikrophotographie (Fig. 29) unterscheidet sich der Perlit nicht viel im Aussehen vom Martensit. Wir haben jedoch bereits gesehen, wie diese beiden Bestandtheile unter dem Mikroskope zu unterscheiden sind. Die Ferritkörner sind in der Photographie (Fig. 29) gut zu sehen.

Stahl Nr. 2. — 0,21% Kohlenstoff. — Bei diesem Stahle fehlt der obere kritische Punkt Ar_3; wenn er abgeschreckt wird, bevor die Verzögerung Ar_2 eingetreten ist, besteht er gänzlich aus Martensit (Fig. 5). Dieser Martensit enthält jedoch nicht viel Kohlenstoff und wird durch Aetzung nur schwach gefärbt. Zwischen Ar_2 und Ar_1 besteht er aus 31% Martensit in unregelmäßigen Körnern, welche in einer Grundmasse von freiem Ferrit vertheilt sind (Fig. 6), woraus wir schließen, dass während der Verzögerung Ar_2 etwa 70% Ferrit, die früher im Martensit enthalten waren, zur Ausscheidung gelangten. Die Ferritkörner sind in der Zeichnung nicht ersichtlich; sie sind in jeder Beziehung übereinstimmend mit jenen der Fig. 2, 3 und 4. Unter Ar_1 besteht die Masse aus 23% Perlit und 77% Ferrit (Fig. 7), das heißt während der Verzögerung Ar_1 gehen 31% Martensit in 23% Perlit und 8% freien Ferrit über.

Stahl Nr. 3. — 0,34% Kohlenstoff. — Dieser Stahl hat ebenso, wie der vorhergehende, nur 2 kritische Punkte, und besteht — ober Ar_2 abgeschreckt — nur aus Martensit (Fig. 8), aber der Martensit enthält etwas mehr Kohlenstoff, ist daher härter und dunkler gefärbt. Während der ersten Verzögerung, Ar_2, werden 44% Ferrit abgeschieden und der Martensit auf 56% reducirt (Fig. 9). Hier bildet der Martensit nicht mehr einzelne Körner, sondern eine zusammenhängende, continuirliche Masse. Unter Ar_1 besteht der Stahl aus gleichen Mengen Perlit und Ferrit (Fig. 10). Der Charakter der Structur bleibt derselbe wie wenn der Martensit in situ in Perlit umgewandelt worden wäre, und enthält nur eine kleine Menge (6%) mehr freien Ferrit.

Stahl Nr. 4. — 0,80% Kohlenstoff. — Hier haben wir den Sättigungspunkt erreicht. Die ganze Masse des Stahles besteht nach langsamem Abkühlen oder nach dem Abschrecken unter Ar_1 nur aus Perlit (Fig. 12). Er hat nur einen kritischen Punkt, oberhalb dessen er vollständig aus Martensit besteht (Fig. 11). Dieser Martensit enthält viel Kohlenstoff, ist sehr dunke gefärbt und außerordentlich hart.

Stahl Nr. 5. — 1,20% Kohlenstoff. — Oberhalb seines einzigen kritischen Punktes abgeschreckt, enthält dieser Stahl innerhalb einer Grundmasse von Martensit etwa 6% freien Cementit, wurmartig durch die Masse vertheilt (Fig. 13). Unter Ar_1 verschwindet der Martensit; statt ihm tritt Perlit auf, welcher die Maschen eines Netzwerkes von (8 Volum-%) Cementit erfüllt (Fig. 14).

Stahl Nr. 6. — 2,50% Kohlenstoff. — Er besteht oberhalb des kritischen Punktes aus 80% Martensit und 20% freiem Cementit (Fig. 15). Bei Ar_1 verwandelt sich der Martensit in 77% Perlit, wobei die Menge des freien Cementits auf 23% erhöht wird (Fig. 16). Die Structur dieses Stahles im ungehärteten Zustand zeigt Fig. 30 bei schwacher Vergrößerung. In der Photographie erscheint der Cementit weiß.

Um zu zeigen, wie genau die eben beschriebenen Structurveränderungen mit der Verzögerung übereinstimmen, seien hier die, bereits früher im Journal of the Iron and Steel Institute[6]) mitgetheilten Abbildungen in Fig. 17—25 reproducirt. Es wurden 21 Stangen des Stahles Nr. 2 auf 970° C erhitzt, dann langsam bis zu einer Reihe von nahe und innerhalb der kritischen Zone gelegenen Punkten abkühlen gelassen und nun plötzlich gekühlt. Auf diese Weise wurden einige Stangen während der Verzögerung selbst abgeschreckt, um so den Verlauf der entsprechenden Structurveränderungen verfolgen zu können. Die mikrographische Zusammensetzung der verschiedenen Stangen, sowie deren Abschreckungstemperatur sind in Tabelle III zusammengestellt.

Fig. 37 auf Taf. I zeigt den Verlauf der Structuränderungen graphisch.

Diese graphische Darstellung sowohl als die Figuren 26—31 und die Zeichnungen 17—25 zeigen, dass die Structuränderungen nur während der Verzögerungen auftreten, und mit diesen beginnen und endigen. Die 5 ober Ar_2 abge-

---

[6]) „Further Notes on the Hardening of Steel", Henry M. Howe und Albert Sauveur, Journ. Iron Steel Inst., 1896, Nr. 1.

Tabelle III. — Mikrographische Zusammensetzung von Stahl mit 0,21% Kohlenstoff nach dem Abschrecken ober, während und unter der kritischen Zone.

Abschreckungs-Temperatur	Lage der Abschreckungs-Temperatur	Mikrographische Zusammensetzung Procent		
		Mart.	Ferrit	Perlit
880 . . .	Ober Ar_2	100,0	0,0	0,0
836 . . .		100,0	0,0	0,0
797 . . .		100,0	0,0	0,0
761 .		100,0	0,0	0,0
733 . . .		100,0	0,0	0,0
714 . .	Anfang von Ar_2 .	97,20	2,80	0,0
713 . . .		86,00	14,00	0,0
698 . . .	Mitte von Ar_2 . . .	70,20	29,80	0,0
652 . .	Zwischen Ar_2 u Ar_1	35,20	64,80	0,0
650 . . .		30,80	69,20	0,0
633 . . .		32,00	68,00	0,0
626 . . .		31,50	68,50	0,0
620	Anfang von Ar_1 . .	30,00	68,40	1,60
600 . .	Ende von Ar_1 . . .	4,00	78,50	17,50
559 . .		2,00	75,80	22,20
575 . . .	Unter Ar_1	0,0	78,90	21,10
532 . .		0,0	76,80	23,20
512 . . .		0,0	77,00	23,00
340 . .		0,0	77,40	22,60
263 . . .		0,0	75,20	24,80
200 . . .		0,0	76,40	23,60

schreckten Stahlstangen haben alle dieselbe Mikrostructur (Fig. 17) und bestehen nur aus Martensit. Sobald als jedoch die Verzögerung Ar_2 beginnt, wird etwas Ferrit ausgeschieden (Fig. 18), diese Menge wächst rapid mit fortschreitender Abkühlung und die Verzögerung wird deutlicher. In der Mitte von Ar_2 finden wir ungefähr 30% freien Ferrit (Fig. 20). Zwischen Ar_2 und Ar_1 besteht das Metall aus 70% Ferrit und 30% Martensit. Die Zusammensetzung bleibt dann ungeändert, bis der zweite kritische Punkt erreicht ist. Die vier zwischen Ar_2 und Ar_1 abgeschreckten Proben haben eine ähnliche Zusammensetzung, was in Fig. 37 deutlich zu sehen ist. Mit dem Beginne von Ar_1 greift eine andere Structur-

änderung Platz und der Martensit wird durch Perlit ersetzt, welche Umwandlung eben so lange dauert, wie die Verzögerung. Beim Beginne von Ar_1 finden wir nur 1,60% Perlit (Taf. I, Fig. 18). Am Ende der Verzögerung enthält der Stahl 22% Perlit und nur mehr 2% Martensit (Fig. 23 und 24). Unter Ar_1 existirt kein Martensit mehr, der Stahl besteht nun aus 22% Perlit und 77% Ferrit. Die 7 unter Ar_1 abgeschreckten Stäbe zeigen, dass bei weiterer Abkühlung keine Structuränderung mehr stattfindet. Die mikrographische Zusammensetzung nach plötzlicher Abkühlung unterhalb der kritischen Zone unterscheidet sich nicht von jener des langsamen gekühlten Metalles.

Resumé. — Jeder kritische Punkt ist von einer Structuränderung begleitet, welche mit demselben beginnt und endet. In jenen Temperaturzonen, welche keinen kritischen Punkt enthalten, findet auch keine Aenderung in der mikrographischen Zusammensetzung statt. Nach dem mikroskopischen Befunde sind die Zustandsänderungen, welche bei den oberen Verzögerungen, Ar_3 und Ar_2, vor sich gehen, nur structurelle und bestehen in der Ausscheidung einer gewissen Menge von Ferrit, der ober diesen kritischen Punkten im Martensit enthalten war. Die Veränderung, welche bei dem niedrigeren Punkte Ar_1 oder $Ar_{3,\,2,\,1}$ (in Stahl, welcher nur eine Verzögerung besitzt) platzgreift und welche in dem Verschwinden des Martensits und im Auftreten von Perlit besteht, würde — wenn sie, wie angenommen, auf der Bildung von Fe_3C beruht — eine chemische Veränderung anzeigen.

Ober Ar_3 (Fig. 34) können sich 0,12 Theile C mit 99,88 Theilen Fe (wenn man einfachheitshalber annimmt, dass der Stahl nur Kohlenstoff und Eisen enthalte) oder rund 1 Theil Kohlenstoff mit 800 Theilen Eisen vereinigen. Der Martensit kann nicht mehr Ferrit aufnehmen; und wenn der Stahl weniger als 0,12% Kohlenstoff enthält, so ist der Ueberschuss an Eisen unabsorbirt als freier Ferrit zugegen. Zwischen Ar_3 und Ar_2 finden wir 0,25 Kohlenstoff auf 99,75% Eisen oder 1 Theil Kohlen-

stoff auf 400 Theile Eisen. In dieser Temperaturzone kann der Martensit nicht mehr Ferrit assimiliren. Ein vorhandener Ueberschuss bleibt frei. Zwischen Ar_2 und Ar_1 ist die Ferritmenge, welche sich mit Kohlenstoff zu Martensit vereinigen kann, noch kleiner, nämlich 0,50 Kohlenstoff auf 99,50 Eisen oder 1 Theil Kohlenstoff auf etwa 200 Eisen. Ist mehr Ferrit vorhanden, so bleibt er unabsorbirt. Hier haben wir einen Punkt, der Sättigungspunkt des Kohlenstoffes für Eisen genannt werden könnte, und wir sehen, dass beim Erhitzen mit jeder erreichten Verzögerung der Sättigungspunkt steigt und eine neue Structuranordnung veranlasst. Fig. 4 illustrirt die Thatsache, dass Martensit nie mehr als 0,90% Kohlenstoff oder 1 Theil Kohlenstoff auf 110 Theile Eisen enthalten kann. Ist der Stahl höher carburirt, so existirt ein Ueberschuss an Kohlenstoff, welcher als freier Cementit unabsorbirt bleibt. Dies kann als Sättigungspunkt des Eisens für Kohlenstoff bezeichnet werden. Martensit kann daher je nach dem Carburirungsgrade des Stahles und seiner Temperatur zwischen 0,12 und 0,90% Kohlenstoff enthalten.

Die eben erörterten Structuränderungen können in folgender Weise erklärt werden: Wird ein Stück Kohlenstoffstahl über den kritischen Punkt Ac_1 erhitzt, so vereinigen sich die darin enthaltenen Elemente Fe und C während dieser Verzögerung im Verhältnisse 1 : 200 zu Martensit (0,50% C und 99,50% Fe). Enthält der Stahl mehr als 0,50% Kohlenstoff, so wird sämmtliches Eisen in den gebildeten Martensit aufgenommen; bei weiterer Erhitzung tritt weder eine andere Structuränderung, noch ein zweiter kritischer Punkt mehr auf. Da jedoch Martensit nie mehr als 0,90% Kohlenstoff enthalten kann, finden wir bei Gegenwart einer größeren Kohlenstoffmenge freien Cementit im Stahl. Enthält hingegen der Stahl weniger als 0,50% Kohlenstoff, so bleibt ober Ac_1 einiges Eisen unabsorbirt als freier Ferrit zugegen; bei fortschreitendem Erhitzen müssen wir auf eine weitere Verzögerung, Ac_2, treffen, während welcher der Sättigungspunkt des Kohlenstoffes für Eisen auf 1 : 400 (0,25% C und 99,75% Fe) steigt. Während

dieser Verzögerung wird eine gewisse Menge Ferrit vom Martensit aufgenommen und ein neues structurelles Gleichgewicht geschaffen. Enthält der Stahl mehr als 0,25% Kohlenstoff, so wird dementsprechend der ganze freie Ferrit während Ac_2 verschwinden und eine weitere Erhitzung wird zu keiner Structuränderung und zu keinem kritischen Punkte mehr führen. Zwischen 0,25 und 0,50% Kohlenstoff besitzt Stahl somit nur 2 kritische Punkte. Bei weniger als 0,25% Kohlenstoff bleibt ein Theil des Ferrites ober Ac_2 unabsorbirt. Weiche Stahlsorten haben noch eine dritte Verzögerung, Ac_3, welche den Sättigungspunkt des Kohlenstoffes für Eisen auf 1:800 (0,12% C und 99,88% Fe) erhöht, so dass der ganze oder ein Theil des übrig bleibenden Ferrites vom Martensit assimilirt wird. Sind mehr als 0,12% Kohlenstoff gegenwärtig, so verschwindet sämmtlicher Ferrit; bei weniger als 0,12% bleibt etwas Ferrit beim weiteren Erhitzen unabsorbirt. Diese Erscheinungen treten während der Abkühlung in umgekehrtem Sinne bei Ar_3, Ar_2 und Ar_1 ein. Der Ferrit, welcher bei Ac_3 und Ac_2 absorbirt wurde, kommt bei Ar_3 und Ar_2 wieder zur Ausscheidung, während sich bei Ar_1 der Martensit in Perlit umwandelt.

II. Die currenten Härtungstheorien.

Unterstützt durch den im Obigen gelieferten mikroskopischen Nachweis versucht Sauveur einen kritischen Ueberblick über die verschiedenen, bis jetzt aufgestellten Härtungstheorien des Stahles zu erlangen.

Howe resumirt die zwei Haupttheorien sehr klar mit folgenden Worten [7]:

„Beide Theorien beruhen auf dem Status quo, das heißt jede derselben nimmt an, dass die rasche Abkühlung zur Erhaltung (by preserving) eines speciellen Zustandes wirksam ist, welcher bei Rothglühhitze existirt, bei niederer Temperatur aber nicht stabil ist; dies erfolgt,

[7]) „The Hardenig of Steel“, H. M. Howe, Journ. Iron Steel Inst., 1895, Nr. 2.

weil in diesem Falle die Zeit für die Zustandsänderung nicht hinreicht, die bei geglühtem Stahle beim Uebergange von der Rothglut zur gewöhnlichen Temperatur vor sich geht. Bei und oberhalb der kritischen Zone (Osmond's A_1) geht der Kohlenstoff spontan von dem normalen, „Cement-Kohlenstoff" genannten Zustand in einen besonderen, als „Härtungs-Kohlenstoff" bezeichneten über, der unterhalb dieser Zone nicht stabil ist und die Tendenz besitzt, sich in den Cement-Zustand zurückzuverwandeln, was er auch bei langsamer Abkühlung wirklich thut. Er kann jedoch durch rasche Abkühlung in diesem Zustande erhalten bleiben und findet sich daher in gehärtetem Stahl. Während die Kohlenstoff-Theorie dieses bekannte Zurückhalten des Kohlenstoffes im Härtungszustande als die unmittelbare Ursache der Härtung betrachtet, hält die Allotropen-Theorie seine Wirkung für eine indirecte: nach der letzteren geht das Eisen oberhalb der kritischen Zone in einen festen, harten, brüchigen, mit β bezeichneten allotropen Zustand über, welcher — wie die Härtungskohle — unterhalb dieser Zone nicht stabil ist, welcher aber — ebenfalls wie die Härtungskohle — leicht in den α-Zustand übergeht, und nimmt an, dass der β-Zustand durch rasche Abkühlung erhalten bleiben kann."

Howe selbst hat diese beiden, einander entgegen gesetzten Theorien zu versöhnen gesucht, indem er die Härtung des Stahles dem Carbide einer allotropen Form des Eisens zuschrieb, das bei hoher Temperatur existirt und durch rasche Abkühlung erhalten bleibt: er bezeichnet diese Theorie als „Kohlenstoff-Allotropen-Theorie" („carbo-allotropic theory").

Professor Arnold leitet in einem kürzlich vor der British Institution of Civil Engineers gehaltenen Vortrage[8]) die Härtung des Stahles nicht vom Kohlenstoffe als solchem, sondern von einem sehr „verdünnten" (attenuated) und sehr harten Eisencarbide ab. Diese Ansicht wird hier als Subcarbid-Theorie bezeichnet.

---

[8]) „On the Influence of Carbon on Iron", J. O. Arnold, Proc. Inst. Civil. Eng., vol. 123, London 1896.

Jede dieser Theorien begründet und erklärt die kritischen Punkte in ihrer eigenen Weise und legt dem Kohlenstoff und Eisen über, während und unter den Verzögerungen solche Zustände bei, welche mit ihren Annahmen in Uebereinstimmung stehen. Diese Facta sowohl als die mikroskopischen Befunde sind in Tabelle IV zusammengestellt.

Wie wir bereits nachgewiesen haben, ist der Martensit jener Bestandtheil, welcher dem rasch gekühlten Stahle die Härte verleiht. Würden wir seine Zusammensetzung kennen, so würde das Dunkel, welches jetzt über den Härtungsphänomen liegt, schwinden. Unglücklicher Weise sind seine Structurdetails so zart und schwer aufzulösen, dass selbst die stärksten Vergrößerungen wenig Anzeichen von seiner chemischen Zusammensetzung oder selbst von dem Charakter seiner Structur geben. Aus der Art seines Auftretens können wir jedoch, wie schon oben gesagt, manches Charakteristische ableiten, das für die besprochenen Theorien von großem Werthe ist.

Der Martensit kann je nach der Nummer des Stahles und der Abschreckungstemperatur alle möglichen, zwischen 0,12 und 0,90% liegenden Kohlenstoffgehalte besitzen. Daraus folgt unmittelbar, dass der Martensit keine chemische Verbindung von Kohlenstoff und Eisen sein kann, wie Professor Arnold annimmt, es wäre denn, dass es sich um ein Carbid des Eisens von variabler Zusammensetzung handle, dessen Zusammensetzung vom Kohlenstoffgehalte des Stahles, aber auch von den jedesmaligen kritischen Punkten abhängt und zwischen $Fe_{178}C$ und $Fe_{24}C$ schwanken könne. Sauveur weiß nicht, wie der Annahme zu entgehen wäre, dass der Kohlenstoff des Martensits im Eisen vertheilt oder gelöst sei. Beim Erwärmen tritt bei jedem kritischen Punkte eine Steigerung des Diffusionsvermögens der Kohle (power of diffusion of the carbon, oder des sogenannten Sättigungspunktes für Eisen) ein, so dass sie sich durch eine größere Ferritmenge vertheilt. Die Frage, ob der Kohlenstoff als solcher oder in irgend einer bestimmten chemischen Verbindung mit dem Eisen zur Diffusion gelangt, bleibt jedoch unentschieden.

Tabelle IV.

	Kohlenstoff-Theorie	Allotropen-Theorie	Kohlenstoff-Allotropen-Theorie	Prof. Arnold's Subcarbid-Theorie		Mikroskopischer Befund
Zustand von Kohlenstoff und Eisen ober Ar_3	Eisen und Härtungskohle	Kohlenstoff in γ-Eisen gelöst		Kohlenstoff und Eisen zu $Fe_{24}C$ verbunden	?	Sehr weicher Stahl, besteht aus Martensit und Ferrit
Ursache der Wärmeentwicklung bei Ar_3	?	Uebergang des Eisens vom γ-Zustand in den β-Zustand		Zerlegung von $Fe_{24}C$	Bildung von $Fe_{24}C$	Abscheidung einer gewissen Menge von Ferrit aus dem Martensit
Zustand von Kohlenstoff und Eisen zwischen Ar_3 und Ar_2	Eisen und Härtungskohle	Kohlenstoff in β-Eisen gelöst		?	Kohlenstoff und Eisen zu $Fe_{24}C$ verbunden	Weicher und mittelharter Stahl besteht aus Martensit und Ferrit
Ursache der Wärmeentwicklung bei Ar_2	?	Uebergang des Eisens vom β-Zustand in den α-Zustand. Der Stahl wird magnetisch		Uebergang des Eisens aus einem plastischen in den krystallinischen Zustand		Abscheidung einer neuen Ferritmenge aus dem Martensit

	Kohlenstoff-Theorie	Allotropen-Theorie	Kohlenstoff-Allotropen-Theorie	Prof. Arnold's Subcarbid-Theorie		Mikroskopischer Befund
Zustand von Kohlenstoff und Eisen zwischen Ar_2 und Ar_1	Eisen und Härtungskohle	Kohlenstoff in α-Eisen gelöst		?	Kohlenstoff und Eisen zu $Fe_{24}C$ verbunden	Weicher Stahl: Martensit und Ferrit. Mittelharter Stahl: Martensit. Harter Stahl: Martensit und Cementit
Ursache der Wärmeentwicklung bei Ar_1	Uebergang des Kohlenstoffes vom Härtungs- in den Cement-Zustand	Kohlenstoff mit α-Eisen zu Fe_3C verbunden		Kohlenstoff mit Eisen zu Fe_3C verbunden	Zerlegung von $Fe_{24}C$ und Bildung von Fe_3C	Verschwinden des Martensit und Auftreten von Perlit
Zustand von Kohlenstoff und Eisen unter Ar_1	Eisen u. Cementkohle verbunden zu Fe_3C	Eisen und Cementkohle zu Fe_3C verbunden		Eisen und Kohlenstoff zu Fe_3C verbunden		Weicher Stahl: Perlit und Ferrit. Harter Stahl: Perlit und Cementit
Ursache der Härtung	Durch rasche Abkühlung verursachte Erhaltung des Kohlenstoffes im Härtungszustande	Durch rasche Abkühlung bewirkte Erhaltung des Eisens in einem allotropen Zustande, was durch die Gegenwart von Kohlenstoff unterstützt wird	Durch rasche Abkühlung bewirkte Erhaltung eines harten Carbides von γ- oder β-Eisen	Durch rasche Abkühlung bewirkte Erhaltung eines harten Eisen-Subcarbides, $Fe_{24}C$		Durch rasche Abkühlung bewirkte Erhaltung des Martensites

Die Kohlenstofftheorie.[9]) — Diese Theorie, welche die Hüttenleute so lange Zeit befriedigte, ist etwas roh und unvollständig, indem sie die Härtung des Stahles von einem bei hohen Temperaturen existirenden harten Zustande des Kohlenstoffes ableitet, der bei rascher Abkühlung erhalten bleibt. Diese Theorie verdankt ihre Existenz der Thatsache, dass beim Auflösen von gehärtetem Stahl in kalten, verdünnten Säuren fast der ganze Kohlenstoffgehalt in Form von Kohlenwasserstoffen entweicht, während derselbe bei gleichbehandelten ungehärteten Stahlsorten fast gänzlich einen unlöslichen Rückstand von der Zusammensetzung Fe_3 C bildet. Aus diesem Verhalten hat man mit Recht geschlossen, dass der Kohlenstoff im gehärteten Stahle in einer anderen Form vorliegt, als im ungehärteten. Worin dieser Härtungszustand der Kohle wirklich besteht, wurde nie befriedigend gezeigt. Wenn diese Theorie dem Kohlenstoff als solchem die Härte des abgeschreckten Stahles zuschriebe, wäre es da nicht schwer begreiflich, wie beispielsweise 0,80% Kohlenstoff, er sei so hart er wolle, bei der Vertheilung in einer Grundmasse von 99,50% weichem Eisen jene Glashärte hervorrufen könne, wie sie Stahl von dieser Zusammensetzung nach plötzlicher Abkühlung ober der kritischen Temperaturzone besitzt?

Prof. Arnold's Subcarbidtheorie kann nicht als eine bloße Modification der Kohlenstofftheorie angesehen werden und wird separat besprochen werden.

Allotropen-Theorie. — Bei dieser von Osmond ausgearbeiteten und von Roberts-Austen unterstützten Theorie wird die Härtung des Stahles auf die durch rasche Abkühlung bewirkte Erhaltung einer harten allotropen Form des Eisens zurückgeführt. Die Allotropisten mussten jedoch gleich anfangs den mächtigen Einfluss, welchen der Kohlenstoff auf die Stahlhärtung ausübt, zugeben. Wie Hadfield bemerkt hat, verschwindet die Härte, wenn man den Kohlenstoff entfernt. Nie wurde kohlenstofffreies Eisen erzeugt,

---

[9]) Siehe unten die Bemerkungen Ledebur's.

welches eine, der Härte von abgeschrecktem kohlenstoffreichem Stahle ähnliche Härte gezeigt hätte, oder welches durch rasche Abkühlung wirklich härtbar gewesen wäre. Um diese Thatsache mit ihrer Theorie zu vereinigen, glauben die Allotropisten, dass der Kohlenstoff die Erhaltung des Eisens im harten, allotropen Zustande begünstige, wodurch sie der Thatsache Rechnung tragen, dass der Grad der durch plötzliche Abkühlung bewirkten Härte dem Kohlenstoffgehalte annähernd proportional ist. Da eine derartige Schlussfolgerung nicht gut widerlegt[10]) werden kann, fehlt ihr die Ueberzeugung, und man wird einigermaßen gegen die Allotropentheorie prädisponirt.

Die Allotropisten sagen weiter, dass das Eisen unter Ar_2 (Tab. IV) im α-Zustande existire, und beim Erhitzen auf Ac_2 in die harte β-Varietät übergehe. Wie erklären sie dann die Härte eines Stahles, der zwischen Ar_2 und Ar_1 abgeschreckt wurde, wenn das Metall innerhalb dieser Temperaturzone nur weiches α-Eisen enthält? — Die Härtungskraft verschwindet nicht, wie es dieser Theorie entsprechen würde, wenn der Stahl unter Ac_2 abgekühlt wird. Howe hat gezeigt, dass der Verlust des Härtungsvermögens, anstatt mit der oberen Verzögerung zusammenzufallen, sogar noch hinter dem niedrigeren Punkte Ar_1 zurückbleibt. Doch ist es sehr wenig zweifelhaft, dass der Stahl während der Verzögerung Ac_1 den größten Theil seiner Härtungsfähigkeit erlangt.

Nach Osmond repräsentirt der Martensit (unter dem Einflusse von Kohlenstoff) „die krystallische Organisation einer der allotropen Varietäten des Eisens“. Der Martensit ober Ar_3 möge als γ-Martensit, zwischen Ar_3 und Ar_2 als β-Martensit, unter Ar_2 als α-Martensit bezeichnet werden. Diese letztere Varietät sollte, weil sie nur α-Eisen enthält, sehr weich sein; aber thatsächlich ist sie sehr hart, härter als β- oder γ-Martensit. Nach den Allotropisten ist der Härteunterschied zwischen dem Martensit aus weichem Stahl und jenem aus kohlenstoffreichem Metall nicht durch den größeren Kohlenstoff-

[10]) Aber auch nicht gut bewiesen. Der Uebersetzer.

gehalt in letzterem, sondern durch die größere Menge von β- oder γ-Eisen verursacht, welches bei der raschen Abkühlung eine größere Menge von Kohlenstoff im Martensit zurückhält. Der Martensit enthält stets α-Eisen, u. zw. um so mehr, je höher der Kohlenstoffgehalt steigt.

Aus der Thatsache, dass der freie Ferrit in weichem Stahl nach dem Abschrecken sehr weich ist, schließt man, dass derselbe α-Eisen sei, und dass somit die harten Varietäten β oder γ nie frei im kalten Metalle existiren können, sondern nur im Martensit vorhanden sind.

Erhitzt man Stahl zu einer hohen, über der kritischen Zone gelegenen Temperatur, so verliert er die Fähigkeit, von einem Magnet angezogen zu werden woraus man schließt, dass α-Eisen magnetisch sei, β- und γ-Eisen aber nicht. Plötzlich abgekühlter Stahl ist jedoch magnetisch. Dies erklären die Allotropisten damit, dass auch bei plötzlicher Abkühlung ein Theil des unmagnetischen β- oder γ-Eisens in α-Eisen übergehe. Dann sollte aber, weil bei größerem Kohlenstoffgehalte weniger α-Eisen im abgeschreckten Metalle auftritt, kohlenstoffreicher Stahl weniger magnetisch sein als weicher Stahl, während thatsächlich das Umgekehrte der Fall ist. Ferner schließen die Allotropisten aus der Thatsache, dass Manganstahl (mit etwa 12 $^0/_0$ Mangan) bei seiner langsamen Abkühlung keinen kritischen Punkt zeigt und sowohl hart als nicht magnetisch ist, dass das Mangan, wenn es in beträchtlicher Menge zugegen ist, den Uebergang des Eisens von der harten Allotropie in den weichen α-Zustand verhindere. Weil der Manganstahl nicht magnetisch ist, kann er kein α-Eisen enthalten und sollte daher, entsprechend der Theorie, härter sein als abgeschreckter Kohlenstoffstahl. Seine Härte erreicht aber im Gegentheile nie die außerordentliche Härte kohlenstoffreichen, plötzlich abgekühlten Stahles.

Man hat angenommen, dass die Existenz eines kritischen Punktes einen Nachweis von Allotropie bilde, aber die Allotropisten selbst begründen die untere Verzögerung Ar_1 durch einen chemischen Vorgang. Hier wenigstens haben wir es also mit einer Wärmeentwicklung zu thun, die nicht allotropischen Ursprunges ist.

Die Existenz von kritischen Punkten beweist somit keineswegs die Allotropie, obwohl erstere von einer derartigen Zustandsänderung hervorgerufen werden können. Sauveur hält das Erscheinen und Verschwinden des Magnetismus, welche nach Osmond und Arnold mit den Vorgängen bei Ar_2 und Ac_2 correspondiren [11]) und den Umstand, dass nahezu kohlenstofffreier Stahl die Verzögerungen Ar_3 und Ar_2 deutlich zeigt, für die wichtigsten Stützen der allotropen Theorie. Aber die Gegner dieser Theorie haben behauptet, dass absolut reines Eisen diese beiden kritischen Punkte nicht besitze, und dass, wenn dieselben auftreten, wenigstens einige Hundertstel Procent Kohlenstoff und verhältnissmäßig beträchtliche Mengen anderer Verunreinigungen (namentlich Schwefel) zugegen seien. Professor Roberts-Austen hat jedoch diese beiden Verzögerungen in absolut kohlenstofffreiem Eisen nachgewiesen.[12])

Professor Arnold's Subcarbid-Theorie. Diese Theorie [13]), welche auf überreichen mikroskopischen chemischen, mechanischen und physikalischen Nachweisungen aufgebaut ist, wurde von manchen Metallurgen, welche das Härtungsproblem hiedurch endgiltig gelöst glaubten, rückhaltlos angenommen. In der Einleitung drückt sich Professor Arnold folgendermaßen aus: „Wenn es nachgewiesen werden kann, dass der Kohlenstoff noch bei hoher Temperatur mit Eisen verbunden bleibt, so wird die Grundlage der β-Eisen-Theorie zerstört und ihr Gebäude muss natürlich zusammenfallen." Die Allotropisten würden diesen Schluss wahrscheinlich bezweifeln; aber wir wollen sehen, wie Prof. Arnold

---

[11]) H. Tomlinson, eine Autorität auf diesem Gebiete, findet, dass die Aenderung im magnetischen Verhalten in fast
kohlenstofffreiem Eisen bei etwa . . . . 850° C,
in weichem Stahl bei etwa . . . . 750° C
und in hartem Stahl bei . . . . 650° C
erfolgt. Dies würde der oberen Verzögerung bei allen Stahlsorten, also den Punkten Ar_3 oder $Ar_{3,2}$ oder $Ar_{3,2,1}$ entsprechen. (Siehe Fig. 1, Taf. VI.)

[12]) Proc. Inst. of Mech. Eng., London 1895, S. 224.

[13]) „On the Influence of Carbon on Iron." I. O. Arnold, Proc. Inst. Civil Eng., 123, Theil I.

den Nachweis für die Existenz eines Eisencarbides mit der sehr unwahrscheinlichen Formel Fe_{24} C führt. Er schließt aus der Thatsache, dass Stahl mit 0,90% Kohlenstoff nach langsamer Abkühlung nur aus Perlit, nach dem Abschrecken über der kritischen Zone aber nur aus Martensit besteht, dass dieser Martensit ein sehr verdünntes (attenuated) Carbid mit 0,90% Kohlenstoff und 99,10% Eisen sei, welches der Formel Fe_{24} C (0,884% C) entspräche. „Ohne die Existenz eines Subcarbides," sagt er, „welches sich, bevor der kritische Punkt Ar_1 erreicht wird, in bestimmten Massen von dem Eisen trennt, scheint eine befriedigende Erklärung, warum das Fe_3 C nicht durch die ganze Masse eines ungesättigten Stahles vertheilt bleibt, unthunlich."

Sauveur begreift nicht, warum dem diffusen Kohlenstoffe der Allotropisten nicht dieselbe Abscheidungsfähigkeit zukommen soll, wie dem Subcarbide. Es ist wohl überflüssig, noch weiter zu betonen, dass der Martensit keine wirkliche chemische Verbindung von Kohlenstoff und Eisen sein kann. Wird Professor Arnold mit der Annahme zufrieden sein, dass das Carbid Fe_{24} C, welches der einzige Bestandtheil gehärteten Stahles mit 0,90% Kohlenstoff ist, in weicheren Stahlsorten in einer größeren Eisenmenge diffundirt, und dass der Grad dieser Diffusion um so größer wird, je weicher der Stahl ist? Es wäre dies der einzig mögliche Weg, seine Theorie mit dem mikroskopischen Befunde in Uebereinstimmung zu bringen. Ferner bedingt die Existenz des Subcarbides nach Professor Arnold Folgendes: Bei 0,90% Kohlenstoff — was er als Sättigungspunkt des Stahles bezeichnet — besteht das abgeschreckte Metall gänzlich aus Subcarbid; unter 0,90% enthält es etwas Eisen; bei mehr Kohlenstoff enthält es freies Fe_3 C. Wenn man nun zeigen kann, dass bei 0,89% Kohlenstoff ein kritischer Punkt im mechanischen, physikalischen und chemischen Verhalten des Stahles auftritt, so haben wir einen weiteren Beweis für die Existenz des Subcarbides. Auch diese Schlussfolgerung greift Sauveur an. Professor Arnold sagt: „Wenn die Theorie des Verfassers (Arnold) wahr ist, so stellt sie die etwas überraschende theoretische

Bedingung, dass bei Ar_1 von Eisen mit 0,884% Kohlenstoff ein Maximum von Wärme entwickelt werde," und er findet, dass dies wirklich der Fall sei. Dies ist aber nur eine natürliche Folge der Structurverhältnisse des Stahles. Aus der Tafel (wo der Sättigungspunkt bei 0,80% C auftritt) ist zu ersehen, dass ein gesättigter Stahl innerhalb seiner ganzen Masse eine Aenderung seiner Structur und vielleicht auch seiner chemischen Zusammensetzung erleidet, während bei weicherem oder härterem Stahle nur ein Theil seines Gesammtvolums in dieser Weise verändert wird. Ist dies nicht eine völlig genügende Erklärung?

Professor Arnold benützt die Bezeichnungen Ar_1, Ar_2 und Ar_3 sowohl für die Verzögerungen, welche beim Erhitzen, als für jene, welche beim Abkühlen auftraten, so dass es nicht klar ist, ob er sagt, dass das Subcarbid während des Erwärmens oder während der Abkühlung auftritt. Professor Arnold sagt: „Geschmolzene Massen von hartem Stahl bestehen aus einer Mischung von normalem Carbid Fe_3C mit dem Subcarbide." Hieraus könnte man schließen, dass, weil das Subcarbid im geschmolzenen Metalle existirt, es (bei der Erhitzung) bei Ac_3 gebildet und (bei der Abkühlung) bei Ar_3 dissociirt werde. Ein andermal aber drückt er sich wie folgt aus: „Der Punkt Ar_3 markirt die Bildung eines Subcarbides, während der Punkt Ar_1 durch Verbindung der Elemente zu normalem Carbid Fe_3C, bedingt ist." Hier meint er gewiss, dass sich das Subcarbid während der Abkühlung bilde. Wird das Subcarbid bei Ac_3 (oder $Ac_{3,2,1}$) während der Erwärmung gebildet, in welchem Zustande befindet sich dann Kohlenstoff und Eisen zwischen Ar_1 und Ar_3, da Fe_3C bei Ac_1 dissociirt? Und woher kommt die Härtungskraft des Stahles in diesem Intervalle, wenn da kein Subcarbid existirt?

Bildet sich aber das Subcarbid während der Abkühlung bei Ar_3 (oder $Ar_{3,2,1}$), so ist die Sache noch überraschender, denn ober Ar_3 oder $Ar_{3,2,1}$ abgeschreckter Stahl sollte keine Härtung annehmen, weil er ja kein Subcarbid enthält. Sauveur glaubt, dass nur die Annahme aus diesem Dilemma retten könne, dass das Sub-

carbid während der Erwärmung bei Ac_1 gebildet werde und sich bei Ac_2 und noch weiter bei Ac_3 im Eisen vertheile. Dies würde durch den mikroskopischen Befund unterstützt werden, aber es steht dessenungeachtet im Gegensatze zu Professor Arnold's Ansicht, weil dieser hervorgehoben hat, dass der Punkt Ar_3 oder Ac_3 die Bildung des Subcarbides markire.

Professor Arnold sagt, dass der Punkt Ar_2 den Uebergang des Eisens vom „plastischen in den krystallinischen Zustand" markire. Er nennt Ar_2 den Krystallisationspunkt des Eisens. Hieraus müssen wir mit Nothwendigkeit schließen, dass das Eisen ober Ar_2 amorph sei. Osmond's und Sauveur's mikroskopische Untersuchungen haben aber übereinstimmend gezeigt, dass die Größe der Krystalle oder Körner direct mit der Temperatur, von welcher das Eisen abgekühlt wird, und umgekehrt mit der Größe der Abkühlung wächst; hätte Professor Arnold recht, d. h. bliebe das Metall amorph, bis Ar_2 erreicht ist, so würde es wenig Unterschied machen, wie weit der Stahl über diesen Punkt erhitzt wird. Geschieht dies nur über Ar_2, so müssten die Körner immer dieselbe Größe haben. Indessen hat über Ar_2 abgeschreckter Stahl ein ausgesprochen krystallinisches Gefüge (Taf. I, Fig. 2), während er nach Professor Arnold amorph sein müsste, es sei denn, dass er auch während der plötzlichen Abkühlung bei Ar_2 krystallisire; wir wissen aber, dass abgeschreckter Stahl weder bei Ar_2, noch sonst einen kritischen Punkt besitzt. Kann man annehmen, dass eine geschmolzene Masse erstarrt und während der Abkühlung eine beträchtliche Zeit hindurch amorph bleibt, bis ein bestimmter kritischer Punkt erreicht ist, wo es ganz plötzlich krystallisirt? Ist Erstarrung nicht einigermaßen synonym mit Krystallisation, und gibt es — mit ein oder zwei Ausnahmen (wie Glas und Opal) — in der Natur irgend eine Substanz, welche erstarrt, ohne zu krystallisiren? Professor Arnold's Annahme ist auf folgenden Versuch basirt: Ein Stück Eisen wurde bis zu einer niederen Temperatur herabgewalzt, und die mikroskopische Untersuchung ergab, dass die Krystalle gestört und in der

Walzrichtung verlängert waren. Nach dem Wiedererhitzen auf 650° C war keine Structuränderung bemerkbar, nach dem Erhitzen auf 750° C aber wurden die Krystalle wieder normal gefunden und jede Spur einer Störung war verschwunden. Hieraus schließt er, dass das Eisen während der Verzögerung bei Ar_2 krystallisirt. Wirklich sagt dieser Versuch nur, dass das Metall *während der Erhitzung* bei Ac_2 amorph wird, aber durchaus nicht, dass es *während der Kühlung* amorph bleibt, bis Ar_2 erreicht ist. Hingegen sind wir zu der Schlussfolgerung berechtigt, dass es während der kritischen Zone amorph wird, und haben starke Anzeichen dafür, dass es *während der Erhitzung so bleibt.* Denn, wenn ein Stück von einer hohen Temperatur langsam abgekühlten Stahles, das daher große Krystalle oder Körner enthält, gerade über die kritische Zone erhitzt und dann abkühlen gelassen wird, so besteht er nun aus sehr kleinen Krystallen. Der Stahl wird also während der Verzögerung amorph, und es lässt sich auch bei weiterer Erhitzung nichts von Krystallisation merken. Die Thatsache, dass der Stahl während der Abkühlung nicht amorph bleiben kann, während dies beim Erwärmen der Fall ist, mag anfangs etwas überraschend sein, aber ist es den Gesetzen über die Bildung und das Wachsthum von Krystallen entgegen? Befördert nicht fallende Temperatur die Krystallbildung, ja ist dies nicht sogar eine Bedingung derselben? Wirkt nicht steigende Temperatur derselben entgegen? Während der ungestörten Abkühlung wirkt die Cohäsion mächtig und bewirkt ein Wachsen der Krystalle. Während des Erhitzens wirkt die steigende Temperatur der Cohäsion entgegen, zerstört schließlich die krystallinische Anordnung und bewirkt das Auftreten amorpher Structur. Kann, mit anderen Worten, überhaupt bei steigender Temperatur Krystallbildung eintreten?

Professor *Arnold* sagt, dass, wenn Stahl bei einer höheren Temperatur als 750° C (Ar_2) etwa bei 900° C krystallisiren würde, alles Eisen, welches unter 900° C abgeschreckt wird, in der Walzrichtung verlängerte Krystalle besitzen müsse. Es ist jedoch Thatsache, dass

zum Fortschreiten der Krystallisation ungestörte Abkühlung erforderlich ist. Wurde das Metall geschmiedet oder gewalzt, so besitzt es am Ende der Operation (vorausgesetzt, dass dieselbe genügend kräftig war) amorphe Structur. Ist dann die Temperatur so niedrig, dass keine Krystallbildung mehr stattfinden kann, so bleibt es amorph. Dr. Sorby war der Erste, welcher bemerkte, dass die Körner des Eisens, deren jedes als Krystallindividuum zu betrachten ist, beim Walzen nicht ausgezogen und daher erst gebildet werden, nachdem das Metall die Walzen passirt hat. Die Ursache, dass Professor Arnold verlängerte Krystalle in seiner Probe fand, muss in ungenügendem Kneten oder darin gesucht werden, dass der Stahl vor dem Walzen nicht bis zu einer genügend hohen Temperatur erhitzt wurde, d. h. dass er nicht über die kritische Zone erhitzt wurde, so dass die Structur zu Anfang des Walzens noch krystallinisch war und die Krystalle zu viel Unbiegsamkeit besaßen, um durch die Walzenpressung zerstört zu werden.

Professor Arnold wählt, wie bereits erwähnt, nicht das Wort „amorph“, sondern „plastisch“. Doch bezeichnet er Ar_2 als den Krystallisationspunkt des Eisens. Der Krystallisationspunkt eines Stoffes ist aber jener, bei welchem er vom amorphen in den krystallinischen Zustand übergeht. Professor Arnold kann nicht meinen, dass das Eisen bei Ar_2 von einem plastischen in einen nicht plastischen oder starren Zustand übergehe. Plasticität ist die Fähigkeit gewisser Substanzen, weich zu werden. Dieser Uebergang kann schwerlich die Ursache einer Wärmeentwicklung sein. Eisen wird beim Erhitzen sehr allmählich plastisch, u. zw. um so mehr, je höher die Temperatur steigt. Plasticität ist eine relative Eigenschaft. Es gibt keine bestimmte Temperaturzone, von welcher sich sagen lässt, dass über derselben das Eisen plastisch sei, unter derselben aber nicht.

Es gibt manche physikalischen Erscheinungen beim Stahl, welche durch die eben besprochenen Theorien nicht erklärt werden können, und es ist nothwendig, jene Thatsachen sorgfältig im Auge zu behalten, welche

außer Zweifel gestellt sind. Sie lassen sich wie folgt classificiren:

1. Kohlenstoffstahl zeigt während der Erhitzung oder Abkühlung einen oder mehrere kritische Punkte oder Verzögerungen. Die bei der Erhitzung auftretenden Verzögerungen sind die Umkehrungen der entsprechenden Verzögerungen während der Abkühlung, d. h. die eine kann nicht zum zweiten Male stattfinden, bevor die andere nicht eingetreten ist. Sie sind daher nur die entgegengesetzten Phasen der nämlichen Erscheinungen. Sehr weicher Stahl hat drei solche Verzögerungen; weiche und mittelharte Stahle haben zwei; harter Stahl nur eine. Ac_3 und Ac_1 treten bei etwas höheren Temperaturen als Ar_3 und Ar_1 auf, während Ac_2 und Ar_2 fast zusammenfallen.

2. Wird Kohlenstoffstahl bei einer oberhalb der kritischen Zone liegenden Temperatur abgeschreckt, so ist er in einem, dem Kohlenstoffgehalte annähernd proportionalen Grade gehärtet. Wird er unter der kritischen Zone abgeschreckt, so zeigt er keine merkbare Härtung.

3. Ueber die kritische Zone erhitzter Kohlenstoffstahl ist nichtmagnetisch, unter der kritischen Zone ist er magnetisch.

4. Beim Auflösen von gehärtetem Stahl in verdünnten, kalten Säuren entweicht der größte Theil seines Kohlenstoffgehaltes in Form von Kohlenwasserstoffen. Wird ungehärteter Stahl in gleicher Weise behandelt, so bleibt fast sein ganzer Kohlenstoff im Rückstand; derselbe entspricht der Formel Fe_3C.

5. Jeder kritische Punkt ist von einer deutlichen Aenderung in der mikrographischen Zusammensetzung des Metalles begleitet, und keine dieser Aenderungen erfolgt anders, als bei den kritischen Punkten.[14]) Während der beiden oberen Verzögerungen wird eine gewisse Eisen-

---

[14]) Die Größe und Gestalt der Stahlkörner ändert sich während der langsamen Abkühlung mit der Anfangstemperatur und der Größe der Abkühlung; aber diese Structuränderungen sind keine Aenderungen in der mikrographischen Zusammensetzung. Sie berührt weder die Natur, noch die relative Menge der Bestandtheile.

menge, die früher mit Kohlenstoff vereinigt an der Bildung eines bestimmten Bestandtheiles, des Martensites, Theil nahm, in Freiheit gesetzt, während die Menge des übrig bleibenden Martensites verringert, sein Kohlenstoffgehalt aber vergrößert wird. Während der zweiten Verzögerung erfolgt eine ähnliche Veränderung. Während des Erwärmens treten bei Ac_3 und Ac_2 die entgegengesetzten Erscheinungen auf, indem der früher frei gewordene Ferrit vom Martensit wieder aufgenommen wird. Während der Verzögerung bei Ar_1 wird die Menge des Martensit abermals ein wenig verringert, aber auch seine Structur gründlich geändert, indem er in Perlit übergeht, welcher aus einem Gemenge von Ferrit und Fe_3C besteht. Während des Erwärmens tritt bei Ac_1 die umgekehrte Zustandsänderung ein: der Perlit geht unter Aufnahme einer gewissen Eisenmenge in Martensit über.

6. Manganstahl mit etwa 12% Mangan zeigt bei der Abkühlung keine deutlichen Verzögerungen. Er ist hart und nicht magnetisch.

Sehen wir nun von dem eben Besprochenen ganz ab und versuchen wir, bloß auf die Mikrostructur gestützt, die verschiedenen Erscheinungen zu erklären.

Wir haben gesehen, dass nicht allein jeder kritische Punkt von einer Aenderung in der mikrographischen Zusammensetzung, sondern auch jede solche Aenderung von einer Verzögerung begleitet ist. Ist es nicht berechtigt, hieraus zu schließen, dass das Latent- oder Freiwerden von Wärme bei den kritischen Punkten durch diese Structuränderung selbst verursacht wird? Der Sättigungspunkt des Kohlenstoffes für Eisen wird bei den beiden oberen kritischen Punkten während der Abkühlung verringert, indem sich eine gewisse Menge von Eisen abscheidet. Kann diese Veränderung nicht eine Wärmeentwicklung bewirken? Ist es nicht der Uebergang einer Substanz aus einem labileren in einen stabileren Zustand? Wenn es wahr ist, dass das Carbid Fe_3C ober Ar_1 nicht existiren kann, so ist die untere Verzögerung sowohl structureller als chemischer Natur, und die Wärmeentwicklung ist hier leicht erklärlich. Aber kann die

Härtung des Stahles erklärt werden, ohne die Annahme einer Allotropie, oder eines harten Zustandes des Kohlenstoffes, oder eines harten Carbides bei hoher Temperatur? Wir wissen, dass der harte Bestandtheil des Stahles, der Martensit (mit Ausnahme von sehr hartem Stahl, wo der Kohlenstoffüberschuss als Cementit auftritt) aus sämmtlichem im Stahle vorhandenen Kohlenstoff und aus einem Theile oder sämmtlichem vorhandenen Eisen besteht. Wir wissen ferner, dass — in welchem Zustande (ob als solcher, oder als Carbid) er sich auch befinde — der Kohlenstoff in dem Eisen des Martensites vertheilt ist und die Fähigkeit besitzt, sich beim Erhitzen während der Verzögerung durch eine noch größere Eisenmasse zu vertheilen. Nun meinen die Carbonisten, dass es der Kohlenstoff im Härtungszustande sei, welcher im Eisen gelöst ist, während die Allotropisten annehmen, dass der Kohlenstoff in einer harten allotropen Modification des Eisens vertheilt sei. Sauveur will die Voraussetzung wagen, dass es das normale Carbid, $Fe_3 C$, sein könne, welches im Eisen vertheilt ist, obwohl das verschiedene Verhalten des Kohlenstoffes in gehärtetem und ungehärtetem Stahl beim Lösen in kalten, verdünnten Säuren auf den ersten Blick diese Annahme unmöglich zu machen scheint. Ist der Kohlenstoff auch bei hoher Temperatur noch mit Eisen zu $Fe_3 C$ verbunden, so muss sich dieses Carbid im Eisen vertheilen; scheint es nicht möglich, dass das Entweichen von Kohlenstoff beim Lösen gehärteten Stahles durch die außerordentlich feine Vertheilung des Carbides $Fe_3 C$ bedingt sei? Im Lösungsrückstande von ungehärtetem Stahl findet sich das Carbid $Fe_3 C$ in verhältnissmäßig großen Platten und Körnern, wie sie unter dem Mikroskope im (blättrigen oder körnigen) Perlit nachgewiesen werden. Aber im Martensit des gehärteten Stahles könnte dieses $Fe_3 C$ ja in so feiner Vertheilung existiren, dass die Verflüchtigung des Kohlenstoffes hiedurch bedingt sein könnte.

Sauveur frägt, ob dies den chemischen Gesetzen entgegen sei, und hofft, dass die Chemiker ihre Ansicht über diesen Punkt äußern werden.

Die Härte des Martensites kann ganz gut dem darin vertheilten Carbide Fe_3 C zugeschrieben werden, von welchem wir wissen, dass es während der kritischen Zone existirt, und von dem wir gleichfalls wissen, dass es außerordentlich hart ist. Es könnte vermuthet werden, dass, wenn die Härte des Martensites durch die Gegenwart einer gewissen Menge von Fe_3 C bedingt wird, der Perlit des langsam gekühlten Stahles ebenso hart sein müsse. Betrachten wir beispielsweise einen Stahl, welcher unter der kritischen Zone nur aus Perlit, ober derselben aber nur aus Martensit besteht. Hier würde der Martensit und Perlit dieselbe chemische Zusammensetzung zeigen; er würde dieselben Mengen Eisen und Fe_3 C enthalten. Im Perlit findet sich jedoch Eisen und Carbid, von einander geschieden, in verhältnissmäßig großen Massen, während im Martensit das harte Fe_3 C durch die ganze Masse gleichförmig vertheilt ist. Kann dies nicht den Unterschied in ihrer mineralogischen Härte erklären? Um dies deutlicher zu machen, ist in Fig. 35 Taf. I unter A das Gefüge des Perlit, welcher 1 Theil Fe_3 C auf 7 Theile Eisen enthält, dargestellt, während unter B eine Vorstellung von der Structur des Martensites gegeben werden soll.

A und B zeigen dasselbe Verhältnis zwischen dem außerordentlich harten Fe_3 C und weichem Eisen; aber kann nicht, mit Rücksicht auf die verschiedene Structur und Vertheilung dieser beiden Bestandtheile die Härte des Martensits, oder besser sein Widerstandsvermögen gegen Abschaben größer sein, als beim Perlit? Die verhältnissmäßig große weiche Oberfläche des Perlits wird leichter geritzt oder durch Reibung verletzt werden, während die weichen Massen des Martensits, die allseitig vom harten Carbide geschützt sind, dem Abschaben einen großen Widerstand entgegensetzen. Die weichen Maschen können wirklich so klein sein, dass selbst die Spitze einer Nadel durch den umgebenden Cementit verhindert wird, sie zu zeichnen.

Sauveur beabsichtigt keine neue Theorie aufzustellen. Er glaubt nur, dass in dem eben Gesagten einiges Wahre enthalten sein möge, welches dazu beitragen

könne, das vorliegend besprochene Problem zu lösen, und wenn seine Gründe und Deductionen nicht stichhaltig sind, hofft er, dass dieselben widerlegt werden.

Discussion.

Dieselbe war eine außerordentlich eingehende und umfangreiche und zeigt, welches hohe Interesse die behandelten Fragen allgemein besitzen. Da sie jedoch 100 Seiten, also etwa 2½ mal soviel als Sauveur's Vortrag (42 Seiten) umfasst, können wir sie hier nur auszugsweise bringen.

Professor Ledebur berichtigt die von Sauveur gegebene Darlegung der Kohlenstofftheorie dahin, dass nach derselben der Kohlenstoff in flüssigem Stahl oder oberhalb der kritischen Temperatur in Lösung vorhanden sei. Beim raschen Abkühlen unter letztere verbleibt der größte Theil des Kohlenstoffes im Zustande einfacher Lösung und wird dann als Härtungskohle bezeichnet, weil die Härte des Stahles mit der Menge dieses Kohlenstoffes wächst. Kein Carbonist nehme jedoch an, dass dieser Kohlenstoff in einem besonderen „harten Zustand" auftrete. Sauveur nennt die Lösung des Kohlenstoffes im Eisen Martensit.

Bei langsamer Abkühlung zerfällt diese Eisen-Kohlenstofflösung, u. zw. um so vollständiger, je langsamer die Abkühlung erfolgt. Unter Freiwerden von Wärme bildet sich das Carbid Fe_3C (Cementit), wobei die Lösung kohlenstoffärmer wird. Das Carbid ist hart, und deshalb wächst auch die Härte des ausgeglühten Stahles mit dem Gesammtkohlenstoffgehalt; da es aber als selbständiger Bestandtheil in der Masse vertheilt ist, kann es die Härte eines ganzen Stahlstückes nicht in demselben Grade vergrößern, wie wenn sein Kohlenstoff in der Masse gleichmäßig gelöst ist.

R. A. Hadfield erwähnt, dass Manganstahl nach der Allotropen-Theorie infolge der Gegenwart von β-Eisen hart und nicht magnetisch sein müsse, während es doch ganz gut möglich ist, denselben — ohne seine Härte zu verringern — beträchtlich magnetisch zu machen. Es ist

also der Manganstahl gewiss kein Beweis für die Existenz von β-Eisen. Andererseits ist gehärteter Kohlenstoffstahl ausgezeichnet magnetisch, was er nach der Theorie zufolge seines β-Eisengehaltes nicht sein sollte. Beides spricht gegen die Allotropen-Theorie.

Dasselbe gilt vom Nickelstahl mit über 25% Nickel. Je nach seiner thermischen Behandlung kann man denselben magnetisch oder nichtmagnetisch machen. Nach der Allotropen-Theorie sollte nun die Legirung im nichtmagnetischen Zustande das Eisen in der harten oder β-Form enthalten, aber die Legirung ist thatsächlich gleich weich. Die Allotropen-Theorie ist somit ganz unvermögend, diese Erscheinungen zu erklären, und somit überhaupt hinfällig.

Ralph G. Scott findet, dass die Angaben Sauveur's bezüglich des Stahles mit 0,21% C nicht mit der in Fig. 32, Taf. I gegebenen Lage der kritischen Punkte übereinstimmen, und wünscht hierüber Aufklärung. Er glaubt nicht, dass vom chemischen Standpunkte etwas gegen die Annahme einzuwenden sei, dass feinvertheiltes Fe_3C von Säuren stärker angegriffen werde, als solches in Körnern oder Blättchen; aber er hält es für fraglich, ob die durch Fig. 35 illustrirte verschiedene Lagerung seiner Theilchen den Härteunterschied zwischen abgeschrecktem und ausgeglühtem Werkzeugstahl erklären könne.

Ueber die Härte von Fe_3C fehlen bestimmte Angaben, sowohl mit Bezug auf die mineralogische Härtescala, als darüber, ob er in seiner Härte variire. Wie kommt es, wenn er dieselbe Härte besitzt, dass ein Stahl mit 23% Fe_3C (Taf. I, Fig. 16) — abgesehen von der im Perlit enthaltenen Menge Fe_3C — leicht durch den Stahl (Taf. I, Fig. 11) geschnitten werden kann, der nur die im Martensit enthaltene Menge besitzt?

Könnte die Härtung des Stahles nicht durch eine allotrope Zustandsänderung des darin enthaltenen Kohlenstoffes verursacht werden? Dieses Element tritt in verschiedenen Allotropien auf, und eine derselben, der Diamant, ist der härteste Körper, den wir kennen; die Härte des Stahles könnte durch die Zahl und

Menge der darin enthaltenen Diamanten, sowie die Festigkeit ihrer Einlagerung erklärt werden. Er hält die Bildung von Kohlenwasserstoffen bei Lösen des Stahles unter dieser Annahme für nicht schwieriger erklärbar, als bei Fe_3C.

Henry C. Jenkins bezweifelt, dass diffuses Carbid die Ursache der Härtung sein könne, da es — wegen seiner Angreifbarkeit durch Säuren — ein dissociirtes Carbid sein müsse, das sich durch nichts von dem Kohlenstoffe unterscheide, welchen sowohl Allotropisten als Carbonisten voraussetzen. Auch frägt er, ob die Structuränderung, welche thermische Störungen in der festen Masse verursachen, wohl andere als allotrope sein können?

J. O. Arnold erklärt die Aetzung von Stahlproben mit sehr verdünnter Salpetersäure für vollkommen befriedigend und verweist auf die schönen Präparate, die damit von Dr. Sorby und in der Sheffielder Technik erhalten wurden.

Mit der Anwendung mineralogischer Namen für die mikrographischen Bestandtheile des Stahles ist er ganz einverstanden. Die Namen „Ferrit“ und „Cementit“ scheinen ihm gleichfalls annehmbar; „Perlit“ will er jedoch nur für Sauveur's „blättrigen Perlit“ gelten lassen, da nur dieser das perlmutterähnliche Aussehen besitze. Für die dunklen, körnigen Flächen des normalen Stahles (den körnigen Perlit) empfiehlt er den Namen „Sorbit“. — Nach der Bezeichnung Sauveur's müsste man auch das Subcarbid, wenn es wirklich nur im Eisen fein vertheiltes Fe_3C wäre, als Perlit bezeichnen.

Ein Mineral muss eine typische Formel besitzen, in welcher jedoch die vorherrschende Base theilweise durch andere Basen ersetzt sein kann. Auch muss sie eine oder mehrere krystallinische Formen mit specifischer Härte besitzen. Nun erklärt Sauveur, dass Stahl mit 0,2 bis 0,9% Kohlenstoff nach dem Abschrecken von etwa 1000° C nur aus Martensit besteht. Aber ein Stahl mit 0,2% wird nach obiger Behandlung bei einer Belastung von 100 *t* auf 50% zusammengepresst, während Stahl mit 0,9% Kohlenstoff bei derselben Belastung keine Compression zeigt. Ersterer Stahl kann eben so

leicht wie Schmiedeeisen bearbeitet werden, während letzterer fast so hart wie Diamant ist. Sauveur gibt auch an, dass der Martensit beim Aetzen sehr verschieden (blassgelb bis schwarz) gefärbt wird. Die Eigenschaften des Martensits sind also sehr variabel.

Was versteht Sauveur unter „verdünntem Martensit“? — Thatsächlich gilt folgendes: Martensit, oder das Eisen-Subcarbid, $Fe_{24}C$, kann nur dann die ganze Masse des gehärteten Stahles bilden, wenn er 0,9 % Kohlenstoff enthält. Dies gilt für reinen Kohlenstoffstahl. Wird das Carbid des Eisens in einigermaßen beträchtlicher Menge durch das Carbid von Mangan, Wolfram, Chrom, Nickel etc. ersetzt, so wird der Kohlenstoff-Sättigungspunkt beträchtlich erniedrigt. Bei Eisen mit 1 % Mangan liegt der Sättigungspunkt beispielsweise bei etwa 0,7 % Kohlenstoff.

In ungesättigtem oder kohlenstoffarmem Stahl beginnen bei 750° C Martensit und Ferrit in einander zu diffundiren, wobei entweder eine Lösung von Martensit in Eisen, oder eine innige mikro-mechanische Mischung beider Bestandtheile resultirt.

Die Bestandtheile: Sorbit, Troostit und Austenit liegen außerhalb der Discussion, da dieselben außer von ihrem Entdecker anscheinend von Niemandem bisher identificirt wurden.

Arnold sucht die Ansicht, dass nur das Subcarbid, resp. seine Lösung in Eisen in selbständigen Massen zur Absonderung gelangen könne, damit zu stützen, dass — wenn statt des Subcarbides eine Lösung von Kohlenstoff angenommen werde — auch Abscheidungen von Kohlenstoff neben Ferrit auftreten müssten. Dies ist aber nicht der Fall, da beim Lösen gehärteten Stahles in Salzsäure thatsächlich fast der ganze Kohlenstoffgehalt als Kohlenwasserstoff entweiche. Sauveur's Ansicht, dass das Auftreten einer Maximal-Wärmeentwicklung bei 0,9 % C „eine natürliche Folge der Structur des Stahles“ sei, „gar nichts mit Prof. Arnold's Theorie zu thun habe“ und keinen Beweis für die Existenz des Subcarbides liefere, sei eben nur Ansicht und durch keine Beweise gestützt. Was meint Sauveur mit „Wärme der

Structuränderung bei Ar_1“? Jedermann — anscheinend mit Ausnahme Sauveur's — nimmt an, dass die Wärmeentwicklung bei Ar_1 eine chemische Ursache habe. Sauveur's Irrthum kann jedoch leicht durch Versuche nachgewiesen werden. Die Structuränderung in einem Kohlenstoff-Manganstahl mit etwa 0,25% Kohlenstoff und 1% Mangan differirt nicht merkbar von jener bei Kohlenstoffstahl mit 0,25% Kohlenstoff. Aber die Wärmeentwicklung bei Ar_1 ist im manganhaltigen Metalle weit größer als im Kohlenstoffstahle, was von der Bildung eines neuen Doppelcarbides mit größerer chemischer Affinität herrührt. Ebenso zeigt ein Stahl mit 2,5% Chrom und 0,5% Kohlenstoff eine Temperatursteigerung von 25° C.

Während Sauveur sagt: „Prof. Arnold hat immer bestritten, dass der Punkt Ar_3 oder Ac_3 die Bildung des Subcarbides markiren“, citirt letzterer aus seinen Publicationen den Satz: „Die Wärmeentwicklung oder — Absorption bei Ar_1 ist durch Carbonisation des Subcarbides $Fe_{24}C$ zu Fe_3C, respective durch Reduction von Fe_3C zu $Fe_{24}C$ veranlasst.“

Bezüglich Sauveur's Bemerkung, dass, wenn Stahl über 750° — etwa bei 900° C — krystallinisch würde, jedoch unter 900° C abgeschrecktes Eisen in der Walzrichtung verlängerte Krystalle zeigen müsse, führt Arnold an, dass er gesagt habe: „Herr Osmond constatirt, dass Eisen ober 900° C krystallisirt (Sauveur sagt über 750° C). Praktische Eisen- und Stahl-Walzer würden verstehen, dass Osmond's Behauptung die zweite involvirt, dass jedes, bei einer Temperatur unter 900° C (helle Rothgluth) gewalzte Eisen parallel zur Schlackenfaser ausgezogene Krystalle besitzen müsse.“ Da Sauveur keinen experimentellen Nachweis seiner Behauptungen über die Krystallisationserscheinungen bringt, ist es kaum nöthig, weiter darauf einzugehen, und es genügt die Bemerkung, dass der Gedanke, dass beispielsweise auf 1200° C erhitztes Eisen nach seiner Abkühlung auf 1100° C aus großen Krystallen bestehe, deren Größe beim Abschrecken erhalten bleibt, kaum viele Vertheidiger finden wird.

Sauveur's Theorie, dass alle physikalischen, chemischen und mikroskopischen Erscheinungen nur durch die Verschiedenheiten im Zustande des normalen Carbides Fe_3C veranlasst seien, mag durch einige Thatsachen unterstützt werden; aber die Hauptmenge der Thatsachen spricht gegen die Richtigkeit dieser Theorie. Beispielsweise ist in feuersteinhartem, abgeschrecktem Stahl nach völligem Tempern bei etwa 30° C das Fe_3C sehr fein vertheilt, aber der Stahl ist ganz weich. Wenn keine moleculare, sondern nur eine feinere Vertheilung des Carbides auftritt, so ist nicht einzusehen, warum das specifische Gewicht des gehärteten Stahles kleiner ist als das des gewöhnlichen.

Roberts-Austen betont, dass (auch für die Allotropisten) „die Gegenwart von Kohlenstoff wesentlich ist für die Härtung des Stahles". Es ist erkannt, dass kohlenstoffhaltiges Eisen in eine Linie mit den Legirungen und diese wieder mit den Lösungen zu stellen sind, wodurch viele Schwierigkeiten verschwinden. Die Gegenwart von etwa 0,9% C markirt einen Sättigungspunkt des Eisens mit Kohle, und alles spricht dafür, dass es die eutektische[14a]) Legirung der Stahlreihe sei. Aber sie ist eutektisch für eine feste und nicht für eine flüssige Lösung. Charakteristisch für eutektische Lösungen ist es aber, dass dieselben keine chemische Formel besitzen, weil sie eben keine einheitliche chemische Verbindung darstellen. Eisen mit etwa 1% C besitzt die größte Festigkeit der ganzen Stahlreihe, was auch für eutektische Legirungen charakteristisch ist, wodurch ein neuer Beweis gegen die Existenz einer Verbindung $Fe_{24}C$ beigebracht ist. Nur wenn die Eigenschaften der Legirungen des Eisens mit Kohlenstoff, Nickel und Mangan mit einander verglichen werden, fühlt man die Mängel der Allotropen-Theorie ganz; doch muss betont werden, dass die angesammelten Experimentaluntersuchungen die Theorie immer mehr stützen. Hieher gehören die neuen Untersuchungen

[14a]) Eine Lösung ist dann eutektisch, wenn sie eine solche Zusammensetzung besitzt, dass sie bei einer bestimmten Temperatur als Ganzes erstarrt, resp. wieder flüssig wird.

Howe's, nach welchen die Festigkeit fast kohlenstofffreien Eisens durch Abschrecken gesteigert wird. Auch Roberts-Austen's eigene Versuche über „Diffusion fester Metalle" zeigen, dass complete moleculare Aenderungen in festen Körpern vor sich gehen.

Henry D. Hibbard hält für möglich, dass der Martensit eine amorphe Masse sei und deshalb das Mikroskop keine Aufschlüsse über seine Structur zu geben vermöge.

Die Theorie von Langley und Metcalf ist von Sauveur nicht besprochen worden, dieselbe besteht kurz in Folgendem: Alle im gehärteten Stahl vorkommenden Erscheinungen können dadurch erklärt werden, dass sich der Stahl in einem Spannungszustande befindet, der von einer Störung der Krystallisationskräfte durch den bei der raschen Abkühlung in Lösung erhaltenen Kohlenstoff abzuleiten sei. Eine Hauptstütze dieser Theorie liegt in der merklichen Härtung, welche Stahl bei der plötzlichen Abkühlung von der Temperatur des kochenden Wassers zeigt. Es ist bekannt, dass man Schmiedeeisen und kohlenstoffarmen Stahl (im Vergleiche mit hartem Stahl) durch plötzliche Abkühlung von ober Ar_3 nicht sehr hart machen kann.

Bei gehärtetem Kohlenstoffstahl trifft Härte und Sprödigkeit zusammen. Nun befindet sich jeder harte Körper bei rascher und daher unregelmäßiger Abkühlung aus einer hohen Temperatur in einem Spannungszustand, der bis zu einem gewissen Grade von seiner Masse abhängt, und ist aus dieser Ursache brüchig. Weiches Metall kann auch bei der plötzlichen Abkühlung keine große Härte annehmen, da es im Stande ist, sich einigermaßen den Unregelmäßigkeiten der Abkühlung zu accommodiren. Scheint es nicht eher, dass harter Stahl Spannungen hat, weil er hart ist, als dass er hart ist, weil er Spannungen besitzt?

Die Art, in welcher gehärtete Stahlwaaren spontan brechen, spricht eher für Spannungen, die durch die unregelmäßige Abkühlung bewirkt wurden, als für eine andere moleculare Ursache. Wir wissen, dass die kalte Bearbeitung Spannungen im Stahle hervorruft und ihn

auch härtet, und wir können schließen, dass die vermehrte Härte durch diese Spannungen verursacht ist; aber diese Härte erreicht nur annähernd die feuersteinähnliche Härte gehärteten Stahles.

Die Spannungen im gehärteten Stahl vermehren zweifellos seine Härte, und diese Vermehrung kann vielleicht durch Versuche nachgewiesen werden, wie etwa folgende. Verschiedene Stahlproben werden gehärtet, dann durch verschieden lange Zeit bei verschiedenen Temperaturen unter der Rothgluth ausgeglüht, worauf man die Härte bestimmt und die Proben unter dem Mikroskope untersucht.

Vielleicht könnte die Bildung des Martensits in folgender Weise erklärt werden: Ober Ar_3 ist, wie die Meisten annehmen, das $Fe_3 C$ dissociirt. Bei der langsamen Erkaltung vereinigen sich die Bestandtheile während der kritischen Periode unter Wärmeentwicklung aufs neue. Bei rascher Abkühlung wird die Bewegung der Dissociationsproducte plötzlich gehemmt, sie haben keine Zeit, sich zu vereinigen, und es existiren somit mehr Molecüle per Volumeinheit als bei der langsamen Abkühlung. Dies könnte das vergrößerte Volum und die verringerte Dichte des gehärteten Stahles erklären.

P. H. Dudley macht darauf aufmerksam, dass zur mikroskopischen Untersuchung verschieden behandelte Metallproben und verschiedene Instrumente zur Anwendung kommen, was dieselben erschwert und zu verschiedenen Interpretationen führt. — Ob wir im Stande sind, alle minutiösen Structurverhältnisse des Stahles zu erkennen, ist nicht gewiss, denn die Auflösung der Mikrostructur des Stahles ist durch die Apertur der angewendeten Objective begrenzt.

Er glaubt, dass beispielsweise die Fehler, welche bei einigen von den circa 5 000 000 Eisenbahnwaggonachsen, die im Umlaufe sind, auftreten, nur durch allotrope Zustände des Eisens in diesen Achsen erklärt werden können. (Eisenbahnschienen bekommen an den Köpfen im Gebrauche eine außerordentlich harte Oberflächenschicht.)

Dudley hält die Härte des Martensits eher für einen Zustand, in welchem sich dieser befindet, als für

eine permanente Eigenschaft des Martensits selbst. Er gründet diese Vermuthung auf Folgendes: 1. Die verschiedenen Härtegrade, welche einem verschiedenen Kohlenstoffgehalte entsprechen; 2. die höhere Temperatur, zu welcher kohlenstoffärmere Stahlsorten vor dem Härten erhitzt werden müssen; 3. die Veränderungen, welche durch das Tempern hervorgerufen werden, ohne dass bemerkbare Structuränderungen auftreten (ausgenommen innere Spannungen).

Zur Aufklärung über die Vorgänge beim Härten können wohl auch die hiebei auftretenden Längenänderungen dienen. Beim Härten von drei Stahlstäben von gleichen Dimensionen, die gerade über die kritische Temperaturzone erhitzt und gehärtet waren, zeigten zwei Stäbe anscheinend Verkürzung und einer eine leichte Verlängerung.

Eine Stange Jessop's Special-Werkzeugstahl von 11,6682 engl. Zoll Länge hatte nach dem Ausglühen 11,6742 engl. Zoll, nach Erhitzen auf Rothgluth und Härtung in Wasser 11,6694 engl. Zoll Länge.

Drei andere Stahlstangen ergaben beim Härten in Oel und beim Tempern (wie für Federn) folgende Längen:

Stahlart	Länge in engl. Zoll				
	ursprünglich	gehärtet	Verkürzung	getempert	Verlängerung
,Titanic', Werkzeugstahl, $^1/_2$" im Quadrat .	11,4367	11,4350	0,0017	11,4351	0,0001
Schienenstahl mit 0,60% C $^3/_8 \times ^3/_4$" .	11,4962	11,4943	0,0019	11,4945	0,0002
Schienenstahl mit 0,60% C $^1/_2$" im Quadr.	11,4269	11,4250	0,0019	11,4251	0,0001

Zur Ermittlung des Stahlvolums bei verschiedener Constitution sind noch weitere Versuche und genauere Messungen erforderlich.

Die Annahme, dass der Stahl bei steigender Temperatur keine krystallinische Structur bekomme, wird durch die Erfahrung nicht unterstützt.

E. D. Campbell will mit Recht[15]) die Methoden der organischen Chemie auf die Stahluntersuchung angewendet wissen. Nach den älteren Untersuchungen von Hahn[16]) und Cloëz[17]) werden beim Lösen von Stahl Kohlenwasserstoffe gebildet, von welchen erkannt wurden: gasförmige Glieder der Olefin-Reihe ($C_n H_{2n}$), u. zw. Methylen ($C_2 H_4$), Propylen ($C_3 H_6$), Butylen ($C_4 H_8$), Pentylen ($C_5 H_{10}$) und Dibutylen ($C_8 H_{14}$), ferner aus der Paraffin-Reihe ($C_n H_{2n+2}$): die Glieder von Dekan ($C_{10} H_{22}$) bis Hexadekan ($C_{16} H_{34}$), besonders Duodekan ($C_{12} H_{26}$) und flüssige Kohlenwasserstoffe, welche nicht identificirt wurden. Nun schließt die organische Chemie aus den Zersetzungsproducten auf die Constitution der Körper, welchen sie entstammen. Durch Anwendung dieses Principes kommt Campbell zu dem Schlusse[18]), dass dem Eisencarbide nicht die Formel $Fe_3 C$, sondern die allgemeine Formel $C_n Fe_{3n}$ entspreche. Seine mehrjährigen, noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen ergaben vorläufig Folgendes:

Campbell erhielt beim Behandeln eines ausgeglühten Stahles (1,28% C) mit verdünnter Salzsäure etwa 55 *g* von praktisch reinem Eisencarbid, das der empirischen Formel $Fe_3 C$ entsprach. Dieses Carbid gab als Lösungsproducte: Wasserstoff, wahrscheinlich Aethan ($C_2 H_6$) und große Mengen von Butylen ($C_4 H_8$), während Theile des Kohlenstoffes in noch unerkannten Verbindungen auftraten, doch gab der Geruch der Lösung den bestimmten Nachweis niedrig siedender flüssiger Paraffine, wahrscheinlich Butan ($C_4 H_{10}$) oder Pentan ($C_5 H_{12}$). Diese Producte können wohl schwerlich einem

---

[15]) Siehe auch die diesfälligen Bemerkungen von Ed. Donath (Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen, 1895, S. 149 ff.) und von Jüptner „Kohlenstoffformen im Eisen", 1896.

[16]) Liebig's chem. Ann., 129, S. 57.

[17]) Compt. rend., 85, S. 1003.

[18]) Zu dem auch H. v. Jüptner, „Kohlenstoffformen im Eisen", S. 496, kommt.

Eisencarbid von der Formel Fe_3C entsprechen. Nun haben viele Olefine mit höherem Moleculargewicht als Propylen (C_3H_6) die Neigung, sich zu polymerisiren, und alle das Vermögen, sich mit nascirendem Wasserstoff zu Paraffinen zu verbinden. Letzteres ist besonders deutlich beim Aethylen (C_2H_4), das sich mit Wasserstoff (H_2) zu Aethan (C_2H_6) verbindet.

Er nimmt an, dass das Eisen, ebenso wie der Wasserstoff, eine Reihe von Ferrocarbonen zu bilden im Stande ist, denen die allgemeine Formel C_nFe_{3n} zukommt, und dass die Gruppe $Fe\langle{}^{Fe}_{Fe}\rangle$[19] zwei Wasserstoffatome in den Kohlenwasserstoffen der Olefinreihe zu ersetzen vermag. Ob ein Ferrocarbon von so einfacher Constitution, wie $Fe\langle{}^{Fe}_{Fe}\rangle C$, das erste Glied der Reihe, existirt, wird wahrscheinlich unbestimmt bleiben, weil, wenn es existirt, die primären Lösungsproducte in Salzsäure sein werden:

```
Cl   Cl—H    H—Cl  )   (      Cl   H—H   Cl
|                  |   |      |          |
H    Fe——Fe    Cl  |   |  Cl—Fe          Fe—Cl
     |    |    |   | = |      H
H    |    |    H   |   |      |
|    Fe——C         |   |      H
Cl    Cl—H         |   |  Cl—Fe          C—H
                   )   (      |          |
                              Cl         H
```

Dies würde aber Methylen geben, das bis jetzt noch nie identificirt wurde, und welches, da es ein ungesättigtes Kohlenstoffatom besitzt, sich mit Wasserstoff entweder sofort zu Methan (CH_4) oder, wahrscheinlicher, nach vorhergehender Polymerisation zu Aethan (C_2H_6) verbinden würde. Das nächste Glied der Ferrocarbonreihe (C_2Fe_6) würde als primäres Lösungsproduct das

---

[19]) oder richtiger $Fe\langle{}^{Fe}_{Fe}\rangle$ (mit Doppelbindungen und Fe—Fe-Bindung) (siehe v. Jüptner, „Kohlenstoffformen im Eisen").

erste bekannte Glied der Olefin-Reihe, Aethylen (C_2H_4) geben nach der Gleichung:

```
                                     Cl   H—H   Cl
   Cl—H     H—Cl    \   /             |          |
                Cl  |   |        Cl—Fe           Fe—Cl
                 |  |   |                            H
Cl   Fe——Fe      H  |   |                            |
 |   |    |         |   |         H—C—H              H
 H   |    |      H  |   |           ||           Fe—Cl
     C ——Fe      |  |   |           ||            |
     ||           Cl |   |           ||           Cl
     ||  H—Cl       \=/            ||           Cl
     ||  H—Cl    Cl /   \            ||            |
     C ——Fe      |  |   |           ||           Fe—Cl
 H   |    |      H  |   |           ||               H
 |   |    |         |   |         H—C—H              |
Cl   Fe——Fe      H  |   |                            H
                 |  |   |        Cl—Fe           Fe—Cl
                Cl  |   |          |              |
   Cl—H     H—Cl    /   \          Cl             Cl
```

Das Aethylen würde mehr oder weniger Wasserstoff zur Bildung von Aethan aufnehmen. In derselben Weise lässt sich auch die Constitution der anderen Glieder der Ferrocarbon-Reihe, C_3Fe_9, C_4Fe_{12} u. s. w., leicht verstehen und begreifen, wie diese Glieder bei Einwirkung von Salzsäure die entsprechenden Olefine liefern, welche weiter durch Condensation und theilweise Hydrogenisation diese Lösungsproducte compliciren, die so vielleicht complexer werden als die Ferrocarbone, von welchen sie stammen.

Mit Bezug auf die Anwendung dieser Hypothese einer Ferrocarbonreihe auf die Theorie des Stahles sagt Campbell: „Ich glaube, es ist allgemein anerkannt, dass der von Professor Arnold sogenannte Sättigungspunkt des Kohlenstoffes für Eisen bei einem Kohlenstoffgehalte von 0,9% oder, wenn das Metall der empirischen Formel CFe_{24} [20]) entspricht, erreicht ist. Ich brauche mich wohl nicht über die Thatsache zu

[20]) Im Originale heißt es CFe_{21}.

verbreitern, dass der Kohlenstoff auf Stahl das Maximum seines Einflusses ausübt, wenn dieser Punkt erreicht ist. In ausgeglühtem Stahl von dieser Zusammensetzung besteht die ganze Masse aus Perlit. Wird das Metall über Ar_1 erhitzt, so wird alles in Martensit umgewandelt. Enthält der Stahl mehr als 0,9 % C, so haben wir freien Cementit neben Perlit im ausgeglühten oder neben Martensit im gehärteten Stahl. Bei Stahl mit weit unter 0,9 % Kohlenstoff finden wir, wie Sauveur und Andere gezeigt haben, nach dem Abschrecken von einer Temperatur gerade ober Ar_1 Martensit, der genau denselben Raum einnimmt, wie der Perlit, aus welchem er entstanden ist, begleitet von Ferrit. Wird jedoch Stahl mit weniger als 0,9 % C vor dem Abschrecken zu immer höheren Temperaturen erhitzt, so nimmt der Martensit, wie sowohl Sauveur als Osmond nachgewiesen haben, einen immer größeren Theil der Gesammtmasse ein; aber er gibt beim Aetzen der polirten Schliffflächen mit Jod oder Salpetersäure verschiedene Färbungen. Es sind hauptsächlich über die Zustandsänderungen, welche beim Erhitzen über Ar_1 stattfinden, Meinungsverschiedenheiten zwischen den metallurgischen Chemikern aufgetreten, und nur mit einigem Zögern kann ich daran gehen, eine sechste Hypothese bezüglich einiger dieser Aenderungen und ihres Einflusses auf die physikalischen Eigenschaften des Stahles aufzustellen. Zunächst möchte ich die Wahrscheinlichkeit erwähnen, dass der Kohlenstoff im ausgeglühten Stahle in Gestalt von einem oder mehreren — gewöhnlich einigen — Gliedern der Ferrocarbonreihe $C_n Fe_{3n}$ auftritt, und dass diese Ferrocarbone bei Ar_1 aus der Lösung auskrystallisiren, sich aber gleichzeitig mit Fe_{18n} (zu Perlit) wechsellagern, dass diese Fe_{18n} aber nicht Ferrit sind, wie man gewöhnlich annimmt. Denn, wenn dieses krystallinische Eisen, welches die abwechselnden Blättchen des Perlit bildet, Ferrit wäre, müsste es sich gegen Salpetersäure und Jod wie dieser verhalten, was es nicht thut. Wir sind zu der Annahme geführt worden, dass die Constitution des Perlites $C_n Fe_{3n}$, Fe_{18n} sei. In den letzten drei Jahren

bin ich bestrebt, zu ermitteln, welchen Werth n in den verschiedenen Stahlsorten besitzt, und meine Studien führten mit ziemlicher Uebereinstimmung zu dem Resultate, dass in Stahl mit weniger als 1,3% Kohlenstoff $C_4 Fe_{12}$ dominirt; doch haben die erhaltenen Derivate ziemlich sicher die Gegenwart von $C_2 Fe_6$, $C_3 Fe_9$ und $C_5 Fe_{15}$ nachgewiesen. Mit steigendem Kohlenstoffgehalte, von kohlenstoffarmem Stahl angefangen, wächst die Menge von $C_2 Fe_6$ im ausgeglühten Stahl. — Ferner zeigt sich (obwohl in dieser Beziehung nur eine Versuchsreihe vorliegt), dass in dem nämlichen Stahl nach dem Härten mehr $C_2 Fe_6$ auftritt, als nach dem Ausglühen. Hält man im Auge, dass die Lösungsproducte des gehärteten Stahles qualitativ dieselben sind, wie in dem gleichen Stahle nach dem Ausglühen, so scheint es ziemlich sicher zu sein, dass die Ferrocarbone (oder, wie man gewöhnlich sagt, das Eisencarbid) nicht dissociirt, sondern im Stahle gelöst wird. Wir könnten die Wärmeabsorption bei Ac_1 auf den ersten Schritt, d. i. auf die Lösung der Ferrocarbone in ihrem Krystallisationseisen — genau analog dem Schmelzen mancher Krystalle in ihrem Krystallwasser — zurückführen, und so die Umwandlung des Perlits in Martensit von gleichem Volumen oder, mit anderen Worten, in Arnold's Subcarbid zum Ausdruck bringen.“

„Bezüglich der beiden anderen kritischen Punkte Ar_2 und Ar_3 ist noch Raum für Speculationen. Unser eigenes Studium der Lösungsproducte von Stahl zeigt, obwohl dieselben noch nicht weit genug geführt sind, um es positiv nachzuweisen, dass die Ferrocarbone mit steigender Temperatur mehr oder weniger dissociiren. Dies scheint auch natürlich, weil die Ferrocarbone in kohlenstoffarmem Stahl mehr und mehr den freien Ferrit durchdringen. Ob Ar_2 und Ar_3 Punkte darstellen, bei welchen sich gewisse höhere Glieder der Ferrocarbonreihe spalten, wie z. B. $C_4 Fe_{12}$ in $2C_2 Fe_6$, oder ob die beiden oberen kritischen Punkte allotrope Aenderungen des Eisens anzeigen, darüber kann ich noch keine Meinung äußern. Doch vermuthe ich, dass in kohlenstoffarmem Stahl — was auch natürlich erscheint — die

Ferrocarbone mit steigender Temperatur immer vollständiger diffundiren, dass diese Diffusion wahrscheinlich von einer Spaltung der höheren Glieder der Ferrocarbonreihe in niedrigere Glieder begleitet ist und dass beim Abschrecken diese Ferrocarbone in der Metallmasse gelöst bleiben und an ihren bestimmten Eigenschaften participiren.

Eines der stärksten Argumente für eine allotrope Zustandsänderung des Eisens bei hohen Temperaturen ist für mich die große, von Brüchigkeit begleitete Härte des abgeschreckten Stahles und der Umstand, dass diese Härte theilweise, die Brüchigkeit aber zum größten Theile beim Wiedererhitzen des Metalles auf 200—300° C verschwindet, also bei einer Temperatur, welche unter jener liegt, bei welcher die Polymerisation der Ferrocarbone beginnt. Das Metall, welches im abgeschreckten Zustande seine größte magnetische Härte besitzt, wird beim Wiedererhitzen auf 200° C etwas magnetisch weicher, dann beim Erhitzen auf 300° C plötzlich sehr bedeutend weicher und fährt beim weiteren Erhitzen langsam fort, weicher zu werden, bis es nach Ueberschreitung des Recalescenzpunktes sein Minimum an magnetischer Härte im ausgeglühten Zustande erreicht. Dies könnte als eine Beziehung der magnetischen Härte des Stahles zu einem möglichen allotropen Zustande des Eisens angesehen werden, weil der Hauptverlust der magnetischen Härte mit dem Verluste der Brüchigkeit bei jener Temperatur zusammenfällt, bei welcher der Stahl gewöhnlich getempert wird. Andererseits fällt das Vermögen, den einmal angenommenen Magnetismus zu behalten, bei 300° nicht, wie dies bei der magnetischen Härte der Fall ist, sondern steigt beständig, wenn auch langsam, bis 600° C, also nahe dem Recalescenzpunkte. Thatsächlich haben wir, wenn der Recalescenzpunkt überschritten und die gelösten Ferrocarbone auskrystallisirt sind, ein geringeres Vermögen, den Magnetismus festzuhalten, als in irgend einem anderen Zustande.

„Diese Resultate würden anzeigen, dass, während Härte und Brüchigkeit nicht unwahrscheinlich von einer

allotropen Form des Eisens herrühren können, das Wachsen der Festigkeit, Elasticität, des Rückhaltungsvermögens für Magnetismus und anderer Eigenschaften nicht unwahrscheinlich durch die Gegenwart gelöster Ferrocarbone verursacht wird. Das Eisen dieser Ferrocarbone kann sich möglicher Weise in einem allotropen Zustande befinden, doch ist die Annahme einer derartigen Allotropie zur Erklärung der beobachteten Eigenschaften nicht nothwendig."

„Ein weiteres Argument für die Existenz einer Reihe von Ferrocarbonen und deren Spaltung beim Erhitzen des Stahles ist das Verhalten des Stahles gegen Salpetersäure bei der gewöhnlichen colorimetrischen Kohlenstoffprobe. Die Farbe der bei Auflösung der höheren Glieder der Ferrocarbonreihe gebildeten Nitroderivate wird aller Wahrscheinlichkeit nach dunkler sein als bei den niederen Gliedern, gerade so, wie auch die Bromderivate der höheren Glieder dunkler sind als die der niedrigeren. Dies würde zeigen, warum es bei Ausführung der colorimetrischen Kohlenstoffprobe zur Erzielung genauer Resultate nothwendig ist, dass nicht allein Normalstahl und Probe annähernd gleichen Kohlenstoffgehalt besitzen, um in beiden Fällen dieselben Glieder der Ferrocarbon-Reihe vor sich zu haben, sondern auch, u. zw. aus demselben Grunde, dass sie der nämlichen thermischen Behandlung unterzogen werden."

„Weil der Wasserstoff nach seinem chemischen Verhalten als Metall betrachtet werden kann, und weil der Kohlenstoff die Fähigkeit besitzt, eine so große Zahl von Verbindungen mit diesem Element zu bilden (Verbindungen, in welchen viele Kohlenstoffatome in den verschiedensten Arten an einander gekettet sind), würde es nicht unwahrscheinlich sein, dass auch das Eisen, analog den Kohlenwasserstoffen, eine Zahl von Ferrocarbonen zu bilden vermag, und ich kann keinen Grund finden, warum nicht auch eine Reihe von anderen Metallen, deren Carbide bisher als Verbindungen von unbestimmter Zusammensetzung betrachtet wurden, nicht gleichfalls eine Reihe von Metallcarbonen bilden sollen."

„Unser Bestreben ist gegenwärtig darauf gerichtet, die Hypothese von der Existenz verschiedener Ferrocarbone durch das Studium der Lösungsproducte und der thermo-chemischen Reactionen von Eisen und Stahl weiter auszubauen."

Osmond bespricht zunächst Sauveur's Theorie. Letzterer hält es für experimentell nachgewiesen, dass jeder kritische Punkt einer Structuränderung entspricht, welche gleichzeitig mit dieser beginne und ende. Hieraus schließt er, dass diese Zustandsänderungen die Ursache der kritischen Punkte seien und erklärt die physikalischen, chemischen und mechanischen Erscheinungen aus der verschiedenen Vertheilung desselben Eisencarbides Fe_3 C.

Der Fundamentalsatz gilt nach Osmond vollkommen für mittelharte Stahlsorten mit etwa 0,30 bis 0,90% Kohlenstoff, nicht aber bei sehr niedrigem oder sehr hohem Kohlenstoffgehalt.

Ein Stahl mit 0,14% C, 0,045% Si, 0,018% S, 0,01% P und 0,19% Mn ergab z. B.:

	Martensit %	Ferrit %
Auf 960° erhitzt, bei 670° (zwischen Ar_1 und Ar_2) abgeschreckt	14	86
Auf 960° erhitzt, bei 770° (zwischen Ar_2 und Ar_3) abgeschreckt	24	76
Auf 960° erhitzt, bei 820° (Mitte von Ar_3) abgeschreckt	46	54
Erhitzt und abgeschreckt bei 1000° . .	61	39
„ „ „ „ 1340° . .	90	10

Die Structuränderung schreitet somit ohne jede Unterbrechung mit der Temperatur fort. Nach den Untersuchungen Howe's[21]) und Charpy's[22]) spielt hier gewiss die Zeit eine Rolle, und es ist möglich, dass bei genügender Zeit schon bei Ac_3 die Diffusion des Kohlenstoffes eine vollständige sein würde, und diese nöthige Zeit wächst offenbar mit fallender Temperatur. Bei kohlenstoffreicherem Stahl ist wegen der kleinen Weglängen (die Entfernung zwischen den Cementitlamellen beträgt nicht über 0,001 *mm*) nicht so viel Zeit erforderlich, als bei kohlenstoffarmem Stahl,

---

[21]) Trans. Am. Inst. Ming. Eng., 23, S. 508.

[22]) Compt. rend., 118, S. 420.

wo die Entfernung zwischen den kohlenstoffhaltigen Kernen des Perlites mehr als hundertmal so groß ist. Es verhält sich wie beim Erhitzen einer Mischung von Eis und Salz. Sind die Stücke beider Stoffe unendlich klein und innig gemischt, so ist die Lösung homogen, sobald sie geschmolzen ist. Sind jedoch die Stücke groß und unregelmäßig vertheilt, so ist dies, ohne Umrühren wenigstens, nicht der Fall. In gewisser Beziehung setzt die Diffusion des Salzes im Wasser das Schmelzen des Eises voraus, sie ist eine Folge dieser Schmelzung und nicht ihre Ursache.

In kohlenstoffreichem Stahl, der nach der Abkühlung ausgeschiedenen Cementit enthält, treten analoge Erscheinungen auf. Beim Abschrecken kleiner Stücke wird die Structur des kalten Stückes jener des Metalles bei der Abschreckungstemperatur näher liegen als bei größeren Stücken, weil bei ersteren die Abkühlung rascher erfolgt, also zu fortschreitenden Structuränderungen weniger Zeit bleibt, und die Menge des abgeschiedenen Cementites kann mit der Abschreckungstemperatur variiren. Ueberschreitet dieselbe 1000°, so kann selbst bei 1,60% C die Ausscheidung von Cementit noch unterbleiben. Gleichzeitig tritt ein neuer Bestandtheil, Austenit[23]), auf, dessen Eigenschaften denen eines Stahles mit 12—13% Mn oder mit 25% Ni nahe kommen. Besonders augenfällig ist es, dass er von einer Nähnadel oder von Apatit geritzt wird, was bis jetzt von den Vertretern der Carbon-Theorie noch nicht zu erklären versucht wurde. Bisher konnte Osmond die Menge des Austenit nicht über einige 50% hinaufbringen, bei mehr als 1,60% Kohlenstoff erscheint wieder Cementit. Für einen Stahl mit 1,5—1,6% C beträgt der Gehalt an freiem Cementit (neben Perlit) bis nahe 700° C etwa 13%. Nahezu gleichzeitig mit der Umwandlung des Perlit in Martensit verringert sich die Cementitmenge, u. zw. um so mehr, je höher die Temperatur steigt (bis auf 0% bei 1200° C), während ein neuer Bestandtheil, der Austenit, auftritt, dessen Menge mit der Temperatur wächst

---

[23]) Compt. rend. 121, S. 684.

und bei 1200° C etwa 50% beträgt. Diese spricht für eine Dissociation oder wenigstens Lösung des Cementits, wenn die Temperatur über den kritischen Punkt steigt.

Die Ansichten Sauveur's bieten eine Reihe von Schwierigkeiten:

Vom chemischen Standpunkte ist die leichte Angreifbarkeit des außerordentlich fein vertheilten Carbids (im Martensit) befriedigend erklärbar, da auch messbare Carbidblättchen von Säuren ein wenig angegriffen werden. Aber warum gibt die colorimetrische Kohlenstoffbestimmung bei gehärtetem Stahle einen scheinbaren Kohlenstoffverlust? Die feinere Vertheilung kann das Carbid wohl rascher angreifbar machen, wie kann sie aber die Natur der Reaction verändern?

Vom physikalischen Standpunkte kann das Carbid $Fe_3 C$, das bei allen Temperaturen als stabil angenommen wird, ober A_1 mit einem Gase verglichen werden, dessen Ausdehnung Kälte, dessen Zusammenziehung Hitze producirt und daher die kritischen Punkte verursacht. Aber eine Contraction an einem Punkte bedingt eine Ausdehnung in einem benachbarten Punkte, und es muss daher Gleichgewicht herrschen. Es können somit Ar_3 und Ar_2, die überdies auch bei reinem Eisen auftreten, nicht durch bloße Aenderungen in der Vertheilung des Carbids erklärt werden.

Vom mechanischen Standpunkte entsteht die Frage, ob die Härte eines Körpers mit dem Grade der Vertheilung seines härtesten Bestandtheiles steigt? Ein Cementstahl mit beispielsweise 1,50% C ist mit seinem relativ dicken Netzwerk von ausgeschiedenem Cementit unter der Feile härter als derselbe Stahl nach dem Schmieden bei dunkler Rothgluth, wodurch der Cementit feiner vertheilt wird. In der Serie von Zwischenproducten zwischen Stahl und weißem Roheisen besitzt erst ein solches mit mindestens 2,50% C (37% Cementit) eine mit gehärtetem Werkzeugstahl vergleichbare Härte. Osmond hält für sicher, dass die Härte des Stahles durch feine Vertheilung des Carbids nur verringert werden kann.

Vor Jahren glaubte Osmond, dass das Carbid Fe_3C bei Ar_1 vollständig dissociire, weil nach Weyl's elektrolytischer Methode aus weißem Roheisen nur eine relativ kleine Menge Carbid isolirt wird und er glaubte irrthümlich nach dieser Methode die ganze Carbidmenge bestimmen zu können. Die unmittelbare Folge dieser falschen Ansicht war der Schluss, dass der ausgeschiedene Cementit von den harten Blättern des Perlit verschieden sei und eine Varietät des Martensits mit sehr viel Härtungskohle darstelle. Aber diese Voraussetzung wurde durch seine nachfolgenden mikrographischen Entdeckungen nicht bestätigt, und Ledebur[24]) fand nach Müller's Methode in der ganzen Reihe von Producten von weichem Stahl bis zum weißen Roheisen Carbid von gleicher Zusammensetzung. Es ist somit wahrscheinlich, dass der ausgeschiedene Cementit und das blätterige Carbid des Perlits identisch sind.

Andererseits fand Osmond in einem Stahl mit 1,24% C, der 30° ober $Ar_{3,2,1}$ abgeschreckt worden war, Fragmente von Cementit[25]), was mit den Beobachtungen Arnold's[26]) und Sauveur's übereinstimmt. Es kann also unter gewissen Bedingungen ein Theil des Cementits ober $Ar_{3,2,1}$ existiren, und es tritt die Frage auf, ob Stahl ober den kritischen Punkten nicht ganz einfach eine Lösung von Fe_3C in γ-Eisen ist. Dies wird durch die übereinstimmenden thermischen und mikrographischen Entdeckungen thatsächlich nachgewiesen.

Wenn zwei Körper, welche miteinander weder bestimmte Verbindungen noch isomorphe Mischungen geben, gegenseitig ineinander löslich sind, besteht die Curve ihrer Schmelzbarkeit (oder ihrer Löslichkeit, was dasselbe ist) aus 2 Aesten, deren einer der Ausscheidung des einen, der andere aber der Abscheidung des zweiten Stoffes im festen Aggregatzustande entspricht. Für wässerige Lösungen entspricht beispielsweise der eine Ast der Abscheidung von Eis aus verdünnten Lösungen, der andere der Ausscheidung des gelösten Salzes in concen-

[24]) Stahl und Eisen, 11, S. 294.
[25]) Compt. rend. 119, S. 329.
[26]) Proc. Inst. Civ. Eng. 123, S. 148—50.

trirten Lösungen. Der Punkt, in welchem sich beide Aeste schneiden, entspricht jener Concentration, bei welcher Wasser und Salz bei einer bestimmten Temperatur zusammen erstarren. Wie Henri le Chatelier gezeigt hat, verhalten sich Legirungen, deren Metalle sich nur in einem einfachen gegenseitigen Lösungsverhältnisse befinden, ebenso, und der Schnittpunkt der beiden Curvenäste entspricht der Erstarrung der entsprechenden eutektischen Legirung.

Dies gilt auch bei Stahl. Der eine, vom Punkt Ar_3 für reines Eisen (860°) ausgehende Curvenast entspricht der beginnenden Ausscheidung von Ferrit, das heißt der Umwandlung von γ-Eisen in β-Eisen in solchen Stahlsorten, welche nicht mit Fe_3 C gesättigt sind. Der zweite Ast entspricht der beginnenden Abscheidung von Fe_3 C in kohlenstoffreichem Stahl; der Schnittpunkt beider Aeste (nahe 670°) entspricht jenem Punkte, bei welchem β-Eisen und das Carbid Fe_3 C zusammen bei constanter Temperatur abgeschieden werden. Dies ist Arnold's Sättigungspunkt, bei welchem er die Bildung einer Verbindung Fe_{24} C annimmt. Die Form der Curve allein zeigt schon, dass diese Erklärung irrig ist; aber der Ausdruck „Sättigungspunkt" kann recht gut beibehalten werden, weil er jene Concentration darstellt, bei welcher sowohl das γ-Eisen mit dem Carbid Fe_3 C, wie umgekehrt das Carbid mit γ-Eisen gesättigt ist. Bei diesem Punkte sind die auftretenden Erscheinungen genau vergleichbar mit der Erstarrung eutektischer Legirungen. Bei reinem Eisen tritt dieser Punkt mit 0,90% Kohlenstoffgehalt ein, und die Lage desselben wird durch die Gegenwart fremder Elemente erniedrigt, was durch Arnold's Annahme einer festen Verbindung Fe_{24} C nicht zu erklären wäre.

Auch darf man annehmen, dass das gelöste Carbid Fe_3 C im Martensit sich wie ein Salz verhalte und theilweise dissociirt werde. Nach dieser Annahme entspricht der als Fe_3 C in der Lösung enthaltene Antheil des Kohlenstoffes jener neuen Kohlenstoff-Varietät, welche Hogg[27]) bei Anwendung verdünnter kalter Salpeter-

[27]) Journ. Iron Steel Inst., 1896, II.

säure zu erkennen glaubt. Vielleicht ist es dieses Carbid, welches in ausgeglühtem Stahl den Sorbit charakterisirt [28]); es gibt bei Anwendung der Weyl'schen Methode ein Kohlehydrat und bei Anwendung der Eggertz-Probe bei hartem Stahl jene braune Färbung des ungesättigten Stahles, obwohl Cementit fehlt. Der Kohlenstoff des dissociirten Carbides entspricht hingegen dem Kohlenstoffverluste (missing-carbon) der Methoden von Weyl, Eggertz oder Müller.

Es bleibt noch zu erklären, warum durch die Weyl'sche Methode nur der in Perlit abgeschiedene Cementit, nicht aber der frei auftretende gewonnen wird. Osmond hält folgenden Erklärungsversuch nicht für unwahrscheinlich. Es ist bekannt, dass in weißem Roheisen ober dem Punkte $Ar_{3,2,1}$ ausgeschiedener Cementit im Ueberflusse existirt; aber er ist bei dieser Temperatur nicht magnetisch und stellt somit eine Isomerie des blätterigen Carbides im Perlit dar. Diese Isomerie ist auch bei gewöhnlicher Temperatur stabil, wenn sie eine genügende Menge Mangan enthält, denn Ferromangan mit 25% Mangan ist nicht magnetisch. Kann es sich nicht mit dem ausgeschiedenen Cementit in kohlenstoffreichem Stahl ebenso verhalten?

Erinnern wir uns daran, dass der ausgeschiedene Cementit und das Carbid, welches Hogg für löslich hält, dieselben chemischen Reactionen zeigen, so liegt es nahe, beide zu identificiren. Haben wir dann nicht Howe's Carbid des β-Eisens?

Die folgende Zusammenstellung (Seite 68) wird die Sache verdeutlichen.

Nun schildert Osmond den gegenwärtigen Stand der Allotropen-Theorie. Er definirt mit Roberts-Austen die „Allotropie als eine Veränderung der inneren Energie", welche in einem Element bei einer kritischen Temperatur vor sich geht, ohne von einer (Aggregat-) Zustandsänderung begleitet zu sein", und erwähnt, dass man den Versuch gemacht hat, zwischen chemischer und physikalischer Allotropie zu unterscheiden.

---

[28]) Bull. de la Soc. d'Enc., Mai 1895.

Zustand und Reactionen des (gebundenen) Kohlenstoffes in Stahl:

<table>
<tr><th colspan="3" rowspan="2">Beschreibung</th><th rowspan="2">Formel</th><th rowspan="2">Auftretend in</th><th colspan="3">Verhalten bei Anwendung der Methoden von</th></tr>
<tr><th>Weyl</th><th>Müller</th><th>Eggertz</th></tr>
<tr><td rowspan="3">Cementkohle</td><td rowspan="3">Cementit</td><td>in dünnen Blättern</td><td>$Fe_3^{\alpha}C$</td><td>Perlit</td><td>wird abgeschieden</td><td>wird abgeschieden</td><td>mit brauner Farbe löslich</td></tr>
<tr><td>ausgeschieden</td><td>$Fe_3^{\beta}C$</td><td>als solcher ausgeschieden</td><td rowspan="2">gibt ein Kohlehydrat</td><td rowspan="2">möglicherweise mit einem geringen Verluste abgeschieden</td><td rowspan="2">mit brauner Farbe löslich</td></tr>
<tr><td>gelöst</td><td>$Fe_3^{\beta}C$</td><td>Martensit Sorbit Austenit</td></tr>
<tr><td colspan="3">Härtungskohle . .</td><td>C.-Jonen</td><td>Martensit Troostit?</td><td>theilweise vergast</td><td>vergast</td><td>vergast</td></tr>
</table>

Thatsächlich hat Prof. Arnold schon lange zugegeben, dass der Punkt A_2 der Umwandlung von plastischem Eisen in krystallinisches entspreche. Wenn auch Sauveur constatirte, dass diese Ausdrucksweise nicht glücklich gewählt sei, so kann dieselbe doch nur als Bezeichnung für die plötzliche Aenderung des molecularen Zustandes aufgefasst werden. Ebenso führt Arnold den Punkt A_3 nicht mehr auf chemische Reactionen zurück, sondern auf eine Zustandsänderung „analog dem Uebergang des Wassers in Eis“.

Die Allotropisten nehmen — ohne über die Worte zu streiten — von dieser Concession Notiz und beharren natürlich auf ihrer Ansicht, die Punkte A_3 und A_2 als Anzeichen für Umwandlungen des Eisens zu betrachten, welche unter die Definition von Allotropie fallen, weil sie auch bei dem reinsten bis jetzt erhaltenen Eisen auftreten, u. zw. ohne Aenderung des (Aggregat-) Zustandes und mit einer kritischen Aenderung der Energie.

Die Punkte A_2 und A_3 entsprechen zwei unabhängigen Erscheinungen, weil:

1. das Auftreten und Verschwinden des Magnetismus mit A_2 zusammenfällt, und

2. A_2 und A_3 auch bei dem reinsten Eisen, das Roberts-Austen darstellte, getrennt bleiben.

Osmond weiß, dass die Identificirung des Punktes Ar_2 mit dem Auftreten von Magnetismus gewissen Versuchsergebnissen zu widersprechen scheint, und hält es daher für nothwendig, genau auseinander zu setzen, was unter „Auftreten von Magnetismus" zu verstehen ist. Bei dem progressiven Charakter, welchen diese Erscheinungen besitzen, und bei dem Umstande, dass sie sich über ein großes Temperaturintervall ausdehnen, und der Abhängigkeit von den zugrunde gelegten Werthen, der Schnelligkeit der Abkühlung, der Intensität des Feldes und der Art der Pyrometer etc. sind Differenzen zwischen verschiedenen Beobachtern leicht begreiflich, und so scheint es, um Verwirrungen zu vermeiden, nothwendig, in einem einfachen Versuche die Kühlungscurve und die wachsende Aenderung des Magnetismus zusammenzustellen.

Dies that Osmond, und die Ergebnisse, welche später durch Curié's weit genauere und ausgedehntere Versuche bestätigt wurden, ließen ihm keinen Zweifel, dass das Auftreten des Magnetismus mit Ar_2 zusammenfällt. Ueberdies verlieren jene besonderen Stahlsorten, welche keinen Punkt Ar_3 besitzen, ihren Magnetismus doch beim Erhitzen zur Rothgluth.

Wäre dennoch einige Unsicherheit vorhanden, so würde die von Roberts-Austen erhaltene Kühlungscurve reinen Eisens allein genügen, Ar_2 von Ar_3 zu trennen.

Osmond beharrt bei dieser schon früher gemachten Unterscheidung, weil sie eine fundamentale ist und weil ihr nicht immer die nöthige Beachtung geschenkt wurde. Sie zwingt uns mit Nothwendigkeit, drei allotrope Zustände des Eisens anzunehmen: α-Eisen unter Ar_2, β-Eisen zwischen Ar_2 und Ar_3 und γ-Eisen ober Ar_3, während früher die beiden letzten Varietäten zusammen als β-Eisen bezeichnet wurden.

Nur eine kleine Schwierigkeit tritt auf. Sauveur ist nicht ganz sicher, dass die Punkte Ar_3 und Ar_2 des Eisens im Stahl an Doppel- oder Tripelpunkten zusammenfallen. Osmond hält jedoch einen derartigen Zweifel aus folgenden Gründen für unmöglich:

1. Verfolgt man die Kühlungsversuche bei Stahl mit wachsendem Kohlenstoffgehalt, so ist es leicht, die Verschiebung und das Zusammenfließen der kritischen Punkte zu erkennen;

2. Arnold[29]) hat die bei dem Punkte Ar_1 frei werdende Wärme berechnet, und die Summe von $Ar_3 + Ar_2$ in den vorausgesetzten Tripelpunkten abgeleitet und gefunden, dass diese Wärme dem Kohlenstoffgehalte (bis 0,90 % C) proportional ist. War auch die Berechnungsmethode nicht sehr exact, so rechtfertigen die annähernden Resultate immerhin die Theorie.

3. Das Auftreten von Magnetismus, das für den Punkt Ar_2 charakteristisch ist, beweist, dass auch in den Punkten $Ar_{3,2}$ und $Ar_{3,2,1}$ Ar_2 enthalten sein müsse.[30])

4. Die Curven der thermoelektrischen Spannung[31]) und des elektrischen Leitungswiderstandes[32]) in Bezug auf die Temperatur zeigen für den Punkt A_3, wenn er allein auftritt, einige typische Charakteristica, welche in den combinirten Punkten $A_{3,2,1}$ kohlenstoffreichen Stahles zusammengefasst auftreten.

Hienach kann man die relativen Mengen der verschiedenen Eisen-Varietäten, wie sie im Verlaufe der langsamen Abkühlung auftreten, für jede Temperatur und die verschiedenen Stahlsorten angeben. Hiebei kann man 3 Typen des Kohlenstoffstahles unterscheiden.

In reinem Eisen erfolgt der Uebergang von γ-Eisen in β-Eisen plötzlich bei 855° C, der von β-Eisen zu α-Eisen allmählich zwischen 750° und 700° C.

---

[29]) Proc. Inst. Civ. Eng., 123, S. 152.

[30]) Hopkins, Proc. Roy. Soc., 48, S. 442.

[31]) Osmond, Transformation de fer et de carbon, Taf. VII und VIII.

[32]) H. Le Chatelier, Compt. rend., 110, S. 283.

Bei kohlenstoffreichem Stahl sind die 3 Punkte in einem vereinigt (z. B. bei 675° C). Hier geht das γ-Eisen über den β-Zustand plötzlich in α-Eisen über.

Bei jenen Stahlsorten, welche 2 kritische Punkte zeigen, liegen die Verhältnisse etwas complicirter. Nehmen wir beispielsweise den von Howe und Sauveur so eingehend studirten Stahl mit 0,21% Kohlenstoff, dessen Structurdiagramm in Fig. 37 (Sauveur's Vortrag) abgebildet ist. Hier existirt während der kritischen Zone eine Mischung von Martensit (mit der Temperatur abnehmend) und Ferrit (mit Fallen der Temperatur wachsend). Jeder dieser Bestandtheile hat seine eigenen kritischen Punkte. Der kritische Punkt $Ar_{3,2}$ entspricht nicht der ganzen Masse des Stahles, sondern nur dem Ferrit allein. Im Martensit, welcher schließlich einen harten Stahl mit 0,80% C darstellt, verzögert der wachsende Kohlenstoffgehalt die Umwandlung des Eisens gerade so wie in einem wirklichen kohlenstoffreichen Stahl, und der Punkt Ar_1 (des ganzen Stahles) ist in Wirklichkeit der Punkt $Ar_{3,2,1}$ des Martensites.

Bei der langsamen Abkühlung gibt es nicht γ-, β- und α-Martensit, sondern nur γ-Martensit allein, und damit beantwortet sich Sauveur's Frage, warum kohlenstoffarmer Stahl nach dem Abschrecken zwischen $Ar_{3,2}$ und Ar_1 thatsächlich Härtung zeigt. Im Martensit hat der Punkt $Ar_{3,2}$ noch nicht begonnen, während er im Ferrit schon geendet hat.

Nun wendet sich Osmond zur Frage der Permanenz der verschiedenen allotropen Formen. Er sagt, es handle sich bei der Erhaltung einer Allotropie bei gewöhnlicher Temperatur, die bei hoher Temperatur stabil sei, darum, jene Temperaturzone rasch zu durchlaufen, bei welcher eine Aenderung möglich sei. Er erwähnt, es sei bekannt, dass gelöste Stoffe im Lösungsmittel einen osmotischen Druck ausüben, der den Erstarrungspunkt des Lösungsmittels erniedrigt, den Verdampfungspunkt aber erhöht; dass auch durch Druck im gewöhnlichen Sinne die Lage dieser beiden Punkte verändert wird (u. zw. erhöht oder erniedrigt, je nach dem Vorzeichen der Pressung und nach der Volumsände-

rung, welche durch die Aenderung des Aggregatzustandes bewirkt wird). Dies gilt, wie Mallard und H. Le Chatelier gezeigt haben, auch für allotrope Aenderungen.

Wie verhält sich nun der Stahl?

Versuche zeigen, dass Kohlenstoff bei Rothgluth Stahl durchdringt, die Lage der Punkte Ar_3 und Ar_2 verschiebt und sie zum Zusammenfallen mit Ar_1 bringt. Ebenso lehren Versuche, dass Mangan, Nickel und Kupfer (d. h. jene Elemente, deren Atomvolum kleiner ist als das des Eisens), sowie gelöste Doppelcarbide von Eisen und Mangan ($[Fe, Mn]_3 C$) von Eisen und Chrom ($[Fe, Cr]_3 C$), von Eisen und Wolfram (?) gleichfalls die Transformationspunkte erniedrigen, manchmal sogar bis unter die gewöhnliche Temperatur. Dies beweist die Existenz eines osmotischen Druckes.

Aeußere Pressungen werden, abgesehen von Clemandot's Stahlhärtungsprocess, nicht absichtlich in Anwendung gebracht. Sie treten jedoch auf beim Walzen, wenn es bis unter die Rothgluth fortgesetzt wird, und besonders im gehärteten Stahl. André Le Chatelier hat die Volumänderungen studirt, welche die Transformation des Eisens begleiten. [33]) Jede allotrope Varietät hat ihren eigenen Ausdehnungs-Coëfficienten; mit der Herabminderung der kritischen Punkte steigt die plötzliche Volumsänderung und nach André Le Chatelier's Berechnungen können — wenn die Zustandsänderung bei 300° stattfindet — Spannungen von 187 kg per 1 mm^2 auftreten, was die häufigen Brüche bei abgeschrecktem Stahl verursacht. Osmond kann in diesen Spannungen keine befriedigende Erklärung der Härte des abgeschreckten Stahles finden. Aber die Thatsache existirt, und es ist natürlich, dass sie die Erhaltung einer allotropen Form des Eisens begünstigt, die bei gewöhnlichem Druck und solcher Temperatur nicht stabil wäre. Da jedoch diese Pressungen durch die Zustandsänderungen selbst hervorgerufen werden, kann auch diese Zustandsänderung nicht früher zum Stillstand gelangen, bevor sie sich nicht theilweise vollzogen hat. So hört die Ver-

---

[33]) Bull. soc. d'Enc., 10, S. 1342.

dampfung des Wassers in einem geschlossenen Raume auf, wenn der Dampfdruck einen bestimmten, von der Temperatur abhängigen Werth erreicht hat; aber um diesen Dampfdruck zu erreichen, musste vorher ein Theil des Wassers verdampfen. Dieses Beispiel kann die theoretische Möglichkeit und vielleicht auch die Nothwendigkeit zeigen, dass in Eisenmaterialien, bei welchen Zustandsänderungen verhindert werden, wenigstens zwei Eisenformen nebeneinander existiren müssen. Aber die endgiltige Lösung dieses Problems erfordert ähnliche Studien, wie die Régnault's über den Dampf.

Bisher kennen wir nur 2 extreme Fälle: Reines Eisen, bei welchem während der langsamen Abkühlung alle Zustandsänderungen vollständig vor sich gehen, d. h. bei welchem das Eisen bei normaler Temperatur nur im α Zustande auftritt, und Manganstahl mit 12—13% Mangan und 1% Kohlenstoff oder Nickelstahl mit über 25% Nickel. Bei diesen Legirungen tritt während der langsamen Abkühlung keine Zustandsänderung ein und das Eisen verbleibt vollständig im γ-Zustande.

Bei Betrachtung der dazwischen liegenden Fälle, welche die überwiegende Mehrzahl bilden und die Härtungserscheinungen umfassen, steigen Schwierigkeiten auf. Die bekannten Thatsachen lassen sich wie folgt gruppiren:

1. Die Härtung des Stahles verhindert (obliterates) die Aenderungen, das Tempern ist mit einer abnormen Wärmeentwicklung und mit einer spontanen Beschleunigung der Schnelligkeit verbunden, mit welcher die Temperatur des Metalles steigt; aber diese Veränderungen sind nicht vollständig unterdrückt, weil abgeschreckter Kohlenstoffstahl magnetisch ist, also von Mangan- und Nickelstahl passender Zusammensetzung abweicht.

2. In allen Fällen, in welchen die kritischen Punkte aus welcher Ursache immer unter etwa 350° bis 400° C erniedrigt sind, hat man es mit Stahlsorten zu thun, welche mehr oder weniger hart, magnetisch und polar magnetisch sind. [34])

---

[34]) Journ. Iron and Steel Inst., 1896. I, S. 180—187.

Da jedoch, wo es irgend möglich ist, die Abkühlung zu verfolgen, eine Wärmeentwicklung auftritt und überdies die betrachteten Metalle magnetisch sind, müssen unzweifelhaft wenigstens theilweise Zustandsänderungen in denselben erfolgen; aber man hat gewichtige Gründe zu der Annahme, dass diese Aenderungen unvollständig bleiben, weil die Endeigenschaften der Metalle beträchtlich von jenen des weichen Eisens differiren.

3. Bei jenen Stahlsorten, bei welchen die Veränderungen unter 350° bis 400° C stattfinden, zeigt sich, dass die Härte mit dem Punkte $Ar_{3, 2}$ entweder beginnt oder wächst.

4. Bei gewissen Nickelstahlsorten mit genügendem Nickelgehalte, bei welchen die Veränderungen nahe der gewöhnlichen Temperatur erfolgen, können dieselben nach Belieben durch Beendigung der Abkühlung bei einer bestimmten Temperatur unterbrochen werden.

Zur Verallgemeinerung dieser Experimentaldaten muss jedoch eine Theorie zu Hilfe gerufen werden, und diese kann in folgender Weise zum Ausdrucke kommen:

Wenn die Ursachen, welche immer es sein mögen, welche die Erniedrigung des Zustandsänderungspunktes bewirken, weder genügend stark sind, um dieselben gänzlich zu unterdrücken, noch genügend schwach, um die vollständige Durchführung dieser Veränderungen zu ermöglichen, so bleiben diese Veränderungen unvollständig und das Metall enthält eine variable Mischung von α-Eisen, β-Eisen und γ-Eisen. Da α-Eisen weich ist und auch γ-Eisen (obwohl es nicht leicht bearbeitet werden kann) keinen hohen Grad von mineralogischer Härte besitzt, schreiben wir die Härte dem β-Eisen oder einer Combination von β-Eisen mit einer der anderen Varietäten zu.

Acceptirt man diese Hypothese, so gibt die Kenntniss der in einem Gemenge auftretenden relativen Menge von α-, β- und γ-Eisen einen Begriff von den charakteristischen Eigenschaften des Metalles.

Bezüglich des Einflusses des Kohlenstoffes glauben die Allotropisten (und hoffen es auch bewiesen zu haben), dass seine Wirkung nicht essentiell von der anderer Körper verschieden sei. Elektrolytisches Eisen ist so hart wie abgeschreckter Stahl; Stahl mit 15% Nickel und 0,20 oder selbst 0,10% Kohlenstoff ist nach langsamer Abkühlung nicht leicht zu bearbeiten. Aber der Kohlenstoff ist ein Körper, welcher sich sozusagen in zwei verschiedenen Ansichten darstellt, da er verschiedene Beziehungen zu den verschiedenen Formen des Eisens besitzt. Bei Gegenwart von α-Eisen bildet er — unabhängig von der Eisenmenge, in welcher er enthalten ist — ein bestimmtes Carbid; bei Gegenwart von γ-Eisen ist er ebenso wie Nickel oder Mangan entweder als freier Kohlenstoff oder als Carbid gelöst. Würde nur Cementkohle allein existiren, so würden wir nur die Reihe von ausgeglühten Stahlsorten kennen, welche endlich in weißes Roheisen übergehen und Abschrecken würde keine Wirkung erzielen. Würde hingegen nur Härtungskohle existiren, so wäre die Kohlenstoffstahlreihe mit den Nickelstahlreihen zu vergleichen, nur mit dem quantitativen Unterschiede, dass der gelöste Kohlenstoff infolge seines kleinen Atomvolums ebenso wie der Wasserstoff in elektrolytischem Eisen das Metall am stärksten beeinflusst. Mit steigendem Kohlenstoffgehalte würden wir zunächst schwach wachsende Härte, dann selbsthärtende Stahlsorten, endlich mit den Manganstählen vergleichbare nichtmagnetische Metalle erhalten. Auch hier wäre das Abschrecken eine ganz oder doch fast ganz nutzlose Operation. Die Ausdrücke „Härten“ und „Abschrecken“ werden meist so sehr identificirt, dass es gut sein wird, die bestehenden Unterschiede anzudeuten. Abschrecken wirkt durch Verhinderung der Kohlenstoffänderung und verhindert demzufolge auch die vollständige Zustandsänderung des Eisens. Das Nämliche erfolgt von selbst bei der langsamen Abkühlung selbsthärtender Stahlsorten, und Mangan, Chrom und Wolfram wirken ebenso wie Abschrecken.

Nun wendet sich Osmond gegen verschiedene Behauptungen in Sauveur's Vortrag und den daran

geknüpften Discussionen, indem er dieselben in vier Gruppen bringt:

1. gut begründete Behauptungen, welche sich aber auf überlebte Stadien der Allotropentheorie beziehen;
2. richtige, aber außer Frage stehende Bemerkungen;
3. als „sentimental“ zu bezeichnende, und
4. unlogische Behauptungen.

1. Gruppe.

(1.) Wenn hartes, unmagnetisches β-Eisen die Eigenschaften abgeschreckten Kohlenstoffstahles und des Manganstahles verursacht, sollte letzteres, weil unmagnetisch, nur β-Eisen enthalten, während abgeschreckter Kohlenstoffstahl, weil stark magnetisch, nur theilweise aus solchen bestehen kann. Dementsprechend müssten Manganstahle wenigstens ebenso hart sein, als abgeschreckte Kohlenstoffstahle, was jedoch nicht der Fall ist. (Sauveur, Howe etc.)

Manganstahl, der keine Veränderungen erleidet, enthält nur γ-Eisen, abgeschreckte Kohlenstoffstahle verdanken hingegen ihre Härte dem β-Eisen.

(2.) Wenn die Abwesenheit magnetischer Eigenschaften die Gegenwart von β-Eisen verräth und Nickelstahl, der bei gewöhnlicher Temperatur nicht magnetisch ist (beispielsweise beim Abkühlen auf —40° C), magnetisch wird, sollte die Härte letzteren Metalles im magnetischen Zustande kleiner sein als im unmagnetischen, während das Gegentheil der Fall ist. (A. Le Chatelier.)

Unmagnetisches Metall enthält nur γ Eisen, die Umwandlung bei —40° bleibt in Bezug auf die Bildung von β- und α-Eisen unvollständig.

2. Gruppe.

(3.) Ein Manganstahl mit über 12% Mangan wurde dem Cementationsprocesse

ausgesetzt. Er wurde hiedurch magnetisch und behielt praktisch die ursprüngliche Härte; der Magnetismus kann daher nicht mit der Härte zusammenhängen (Hadfield).

Sowohl nach den Untersuchungen Stead's als jenen Osmond's besteht der magnetisch gewordene Stahl aus drei Bestandtheilen:

1. einem nicht magnetischen Carbid $(Fe, Mn)_3 C$;
2. einem weniger harten, um dieses Carbid abgelagerten Bestandtheile;
3. dem Rest, einem weichen Bestandtheile.

In dieser Mischung entsprechen Härte und Magnetismus nicht denselben Bestandtheilen.

(4.) Derselbe Manganstahl wird einfach durch langsame Abkühlung magnetisch, ohne seine Zusammensetzung zu ändern (Hadfield).

Möglicherweise saigert das Carbid $(Fe, Mn)_3 C$ in diesem Falle ebenso wie früher aus. Der Mangangehalt abzüglich dem des Carbides reicht dann nicht hin, die Zustandsänderung zu verhindern, und das Metall wird demzufolge magnetisch. Auch wurde die Homogenität des gekühlten Metalles nicht nachgewiesen.

(5.) Derselbe Manganstahl wurde nach Entkohlung durch längeres Ausglühen in Eisenoxyd und langsames Abkühlen magnetisch, ohne seinen Mangangehalt erheblich zu ändern. Nach der Entkohlung kann man ihn schmieden oder härten, ohne wieder nicht magnetisch zu werden (Hadfield).

Bei Abwesenheit von Kohlenstoff genügt der Mangangehalt nicht zur Verhinderung der Umwandlung während der (langsamen oder schnellen) Abkühlung, weshalb das Metall magnetisch ist. Das Metall ist jedoch nicht hart. Dieser Versuch zeigt nur weiter, dass der Kohlenstoff nothwendig ist, um dem Manganstahl seine gewöhnlichen Eigenschaften zu geben. Darum handelt es sich jedoch hier nicht. Ueberdies ist das gekühlte Metall wahrscheinlich nicht homogen.

(6.) Ein Stahl mit 3,50% Mangan und 0,54% Kohlenstoff ritzt Glas; ein solcher mit 3,50% Mangan und 0,10% Kohlenstoff kann leicht gefeilt werden (Hadfield).

Dies zeigt gleichfalls die Wichtigkeit des Kohlenstoffes. Die Transformationspunkte des Eisens sind in letzterem Metalle durch das Mangan allein sehr stark erniedrigt, aber nicht genügend, um es selbsthärtend zu machen. Seine Homogenität ist zweifelhaft.

(7.) Weiches Eisen kann durch Abschrecken nicht gehärtet werden (Hadfield).

Es ist noch nicht versucht worden, ob sehr kleine Stücke kohlenstofffreies Eisen beim Abschrecken von einer Temperatur über 900° C in einer außerordentlich kalten Flüssigkeit nicht Härtung annimmt. Aber selbst dieser Nachweis würde die Allotropentheorie nicht anfechten. Um deutliche Härtung zu erhalten, ist es nothwendig, aber auch genügend, die Transformationstemperatur des Eisens unter wenigstens 400° zu erniedrigen. In allen bekannten Fällen ist dieses Resultat durch das Zusammenwirken verschiedener Factoren erreicht. Es ist durchaus nicht nothwendig, dass einer dieser Factoren, nämlich die Schnelligkeit der Abkühlung, allein hinreicht.

3. Gruppe.

(8.) Es ist nicht nachgewiesen, dass abgeschreckter kohlenstoffreicher Stahl α-Eisen enthält. Professor Arnold, welcher „die Structur des Stahles so genau untersucht hat", sah es bei 800facher linearer Vergrößerung nicht (Hadfield).

Prof. Arnold wird schwerlich beanspruchen, die Stahlmolecule bei 800facher linearer Vergrößerung zu sehen.

(9.) Man kann das β-Eisen nicht sehen (Hadfield).

Man kann auch das Carbid Fe_{24} C nicht sehen.

4. Gruppe.

(10.) Körper mit großem Atomvolum, namentlich Phosphor, erhalten das Eisen

nicht im β-Zustande. Sie sollten es weicher und weniger brüchig machen (Arnold).

Dieses Argument setzt voraus, dass kein anderes Agens als β-Eisen es härter oder brüchiger machen könne.

Henry M. Howe führt aus: Ursprünglich waren nur drei Thatsachen zu erklären:

1. Der Verlust der magnetischen Eigenschaften bei Rothgluth;

2. das Wachsen des Härtungsvermögens des Stahles nahe proportional seinem Kohlenstoffgehalte, und

3. dass der Kohlenstoff sich in hartem Stahle in einem anderen Zustande befindet als im ungehärteten.

Der erste Punkt wurde damals durch keine Theorie erklärt, während die beiden anderen durch die Kohlenstofftheorie leichter zu erklären waren als durch die Allotropentheorie.

Später traten aber noch drei andere bemerkenswerthe Eigenschaften hinzu, die mit der Allotropentheorie in vollständiger Uebereinstimmung stehen, von denen aber die eine durch die Kohlenstofftheorie gar nicht, die beiden anderen nur schwer erklärt werden können, nämlich:

A. Vollständig kohlenstofffreies Eisen zeigte während der langsamen Abkühlung bei bestimmten Temperaturen zwei spontane Verzögerungen, zusammenfallend mit den Aenderungen der magnetischen Eigenschaften. Solche Verzögerungen fallen mit spontaner Wärmeentwicklung und mit Aenderungen des Energieinhaltes zusammen und sind bei chemischen Elementen ein bestimmter Nachweis allotroper Zustandsänderungen.

B. Fast chemisch reines Eisen mit nur 0,022 % Kohlenstoff und 0,121 % an allen übrigen Elementen kann durch rasche Abkühlung fester und brüchiger gemacht werden, ohne dass seine Elasticitätsgrenze erheblich steigt. Bei dem geringen Gehalte an Kohlenstoff und anderen Elementen kann diese Erscheinung durch die Kohlenstofftheorie nicht erklärt werden; aber auch die Annahme innerer Spannungen genügt nicht zu deren Erklärung, da sowohl die Außenschichte als der Axencylinder der gehärteten Metallstangen fester (in einem Falle sogar

enorm fester) war als die ganze Stange. Howe vermuthet, dass auch andere Elemente als Kohlenstoff die Fähigkeit besitzen, die Erhaltung des allotropen β-Eisens durch rasche Abkühlung zu begünstigen.

C. Erhitzt man eine Serie von gleichen Stahlstangen zu einer bestimmten, über den oberen Verzögerungen liegenden Temperatur, lässt sie unter gleichen Bedingungen langsam abkühlen und schreckt sie nach Erreichung verschiedener Temperaturen ab, so ergibt sich, dass zwar ein sehr großer Theil der Härtungsfähigkeit bei der unteren Verzögerung Ar_1 verloren wird, dass aber auch schon bei den oberen Verzögerungen ein beträchtlicher Härtungsverlust auftritt, der also nicht auf Zustandsänderungen des Kohlenstoffes zurückgeführt werden kann. Diese Verluste, die durch die Härtungstheorie nicht erklärt werden können, finden durch die Allotropentheorie ihre volle Erklärung.

D. Die magnetischen Erscheinungen fanden durch Osmond auf Grund der Allotropentheorie eine ausgezeichnete Erklärung. (Siehe oben bei Osmond.)

Immerhin schreibt Howe auch den verschiedenen Zuständen des Kohlenstoffes einen mächtigen Einfluss auf die Härtung zu, u. zw. aus folgenden Gründen:

1. Gerade bei Stahlsorten, welche außer Ar_1 noch (eine oder zwei) obere Verzögerungen zeigen, fällt ein sehr großer Theil der Härtungsfähigkeit auf die untere Verzögerung, welche eben der Zustandsänderung des Kohlenstoffes entspricht.

Dies scheint auf den ersten Blick völlig überzeugend; allein die Allotropisten können immerhin einwenden, dass zwar ein großer Theil des β-Eisens schon bei den oberen Verzögerungen in den α-Zustand übergehe, dennoch aber ein beträchtlicher Theil des ersteren bis Ar_1 erhalten bleibe; dass ferner die Härtungsfähigkeit noch über Ar_1 hinausreiche, dass also die Zustandsänderung des Kohlenstoffes nicht die primäre Ursache der Härtung sein könne, sowie dass die Vertheilung der Härtungskohle in einem Stahle mit 0,20% Kohlenstoff nach dem Abschrecken zwischen den oberen Verzögerungen und Ar_1 nicht genügend erkläre, warum das Metall so viel

härter sei als nach dem Abschrecken unter Ar_1. Ueberdies könnten sie erwähnen, dass es nicht sicher sei, dass die scheinbare Zustandsänderung des Kohlenstoffes auch wirklich vor sich gehe, da ja das verschiedene Verhalten des Kohlenstoffes gegen chemische Reagentien auch durch die verschiedene mechanische Vertheilung von Carbid erklärt werden könne.

Dieser Punkt ist somit nicht völlig beweiskräftig.

2. Die allotrope Theorie erklärt den permanenten Magnetismus gehärteten, kohlenstoffreichen Stahles und die Unmagnetisirbarkeit des Manganstahles durch die Annahme, dass ersterer neben viel zähem β-Eisen auch viel magnetisirbares α-Eisen enthalte, während letzterer fast nur aus β-Eisen bestehe. Wäre dies richtig und das β-Eisen wäre der einzig härtende Bestandtheil im gehärteten Stahle, so müsste der Manganstahl viel härter und brüchiger sein als gehärteter Kohlenstoffstahl, während er thatsächlich weicher und unvergleichlich weniger brüchig ist. Die Kohlenstofftheorie kann dies leicht erklären, indem sie annimmt, dass Stahl durch den manganfreien Martensit (Arnold's Subcarbid) hart und brüchig gemacht werde, der außerordentlich hart und brüchig ist, während der manganhaltige Martensit (das Eisen-Mangan-Subcarbid) dies nicht ist.

Thatsächlich ist es für die Allotropisten eine Schwierigkeit, dass jener Bestandtheil, welcher am meisten β-Eisen enthalten soll, die beiden charakteristischesten Eigenschaften des normalen, gehärteten, kohlenstoffreichen Stahles: Glashärte und Brüchigkeit, nicht besitzt.

Allerdings können die Allotropisten etwa Folgendes sagen: „Der Mangangehalt des unmagnetisirbaren Manganstahles (etwa 14%) muss unbedingt einen bedeutenden Einfluss auf die Eigenschaften der Legirung ausüben und diese kann sich ganz gut in der Verringerung von Härte und Brüchigkeit zeigen, während derselbe doch weit mehr β-Eisen enthalten kann als kohlenstoffreicher Stahl."

„Ueberdies trägt der Cementit zur Härte des Kohlenstoffstahles im gehärteten wie im ungehärteten

Zustande bei. Im gehärteten Stahle kann seine Wirkung eine mächtigere sein, weil er in diesem gleichförmiger vertheilt ist als im ungehärteten, und es ist nur natürlich, dass durch Eintreten von Mangan in dieses Carbid die Härte verringert werden kann."

Aber diese Erklärungen scheinen Howe, obwohl weder unlogisch noch unvernünftig, doch gemacht und nicht überzeugend.

Aus diesem Grunde vermuthet er, dass neben den allotropen Zuständen des Eisens das Auftreten einer Verbindung von Eisen und Kohlenstoff bei hoher Temperatur einen mächtigen Einfluss auf die Härtung von Kohlenstoffstahl im Allgemeinen und besonders auf die Glashärte und Brüchigkeit ausübt.

Howe's combinirte Kohlenstoff-Allotropentheorie setzt die Existenz von Carbiden des allotropen Eisens voraus. Hiegegen wurde eingewendet, dass die Annahme allotroper Modificationen von Elementen in Verbindungen den chemischen Gesetzen widerspräche. Thatsächlich nehmen wir aber das Eintreten von Isomerien in Verbindungen an, und warum sollte das, was von der Gruppirung ungleicher Atome gilt, nicht auch von jener gleicher Atome gelten? Diese Annahme widerspricht auch keineswegs den chemischen Gesetzen, nach welchen wir ja in den Verbindungen $C_6 H_6$, $C_2 H_4$ und $C H_4$ eine verschiedene Gruppirung von Kohlenstoffatomen voraussetzen, die in zahlreiche andere Verbindungen unverändert übergeht.

Sauveur's Ausspruch: „Der Sättigungspunkt des Kohlenstoffes für Eisen wird bei den beiden oberen kritischen Punkten erniedrigt" scheint die Annahme einzuschließen, dass bei diesen kritischen Punkten entweder (1.) ein Eisencarbid oder (2.) eine Lösung oder mechanische Mischung dissociire, oder (3.) dass diese beiden Vorgänge gleichzeitig stattfinden. Die erstere dieser Annahmen entspricht dem Standpunkte der Carbonisten, die zweite dem Standpunkte der Allotropisten und die dritte endlich Howe's Theorie.

Sauveur's Erwiderung: Die vorstehende Discussion ergibt, dass wir es nicht, wie ursprünglich

von Sauveur angenommen, mit 4, sondern mit 7 verschiedenen Erklärungen des Härtungsphänomens zu thun haben, die in Folgendem übersichtlich zusammengestellt sind:

Theorie	Zustand von Kohlenstoff und Eisen bei hoher Temperatur, der durch plötzliche Abkühlung erhalten bleibt und die Härte bedingt	Vertreter der Theorie
I. Kohlenstofftheorie	1. Kohlenst. in normalem Zustande (graphitisch?) gelöst (in Ionen zerlegt?) in Eisen	Ledebur
	2. Kohlenstoff in einem harten Zustande (Diamant?) vertheilt (gelöst?) im Eisen	Scott (versuchsweise)
II. Carbidtheorie	3. Carbid $Fe_{24}C$, welches bei gesättigtem Stahl (m. 0,9 % C) die ganze Masse bildet, bei weicherem Stahl aber im Eisen vertheilt ist	Arnold
	4. Im Eisen vertheiltes Carbid Fe_3C	Sauveur (versuchsweise)
III. Allotropentheorie	5. Kohlenstoff, vertheilt (gelöst?) in einer harten Allotropie des Eisens	Osmond und Roberts Austen
	6. Carbid Fe_3C vertheilt in einer harten Allotropie des Eisens	
IV. Kohlenstoff-Allotropentheorie	7. Carbid von allotropem Eisen	Howe (versuchsweise)

Sauveur bedauert, dass sich Professor Ledebur nicht genauer ausgedrückt habe, was er unter einer „Lösung“ von Eisen und Kohlenstoff verstehe. Ledebur leitet die Härtung nicht so sehr von einem harten Zustande der Kohle, als von dem Umstande ab, dass sie im Eisen gelöst sei. Kann aber eine Lösung zweier weicher Stoffe (wie Eisen und Graphit) härter sein als ihre Bestandtheile? Wir müssen daher annehmen, dass die Carbonisten einen Zustand von diamantartiger Härte annehmen. Dann bleibt es aber unerklärlich, dass 1 Theil Kohlenstoff, so hart er auch sein möge, gelöst

in 200 Theilen weichen Eisens (0,50% C + 99,50% Fe) die außerordentliche Härte eines abgeschreckten Stahles dieser Zusammensetzung bewirken kann.

Sollte Ledebur gemeint haben, der Kohlenstoff in gehärtetem Stahl sei mit einer gewissen Menge Eisen zu einem bestimmten Carbide von großer Härte verbunden, das im überschüssigen Eisen gelöst sei? Dann fällt ihre Theorie mit der Carbidtheorie zusammen.

Ledebur sagt, dass die Kohlenstofftheorie auf den Entdeckungen von Rinman, Åkermann, Müller, Abel, Osmond und anderen fuße. Er kann damit nur die von ihm durch zahlreiche Analysen bewiesene Thatsache meinen, dass sich der Kohlenstoff in gehärtetem Zustande anders gegen verdünnte Säuren verhalte als in ungehärtetem Stahl, dass er also in verschiedenen Zuständen auftrete; aber es ist Sauveur nicht bekannt, dass die oben genannten Gelehrten noch weiter etwas zur Begründung der Kohlenstofftheorie beigetragen haben.

Dass der Ferrit kohlenstofffreies Eisen ist, bedarf wohl keines Nachweises, bildet er doch fast die ganze Masse des Schmiedeisens. Auch dass der Cementit dem Carbide Fe_3C entspricht, bedarf in Anbetracht der vorliegenden Untersuchungen keines weiteren Nachweises.

Schwieriger ist es, den Beweis dafür zu erbringen, dass der Perlit nur eine innige Mischung von Ferrit und Cementit sei, doch scheint folgende Betrachtung alle Zweifel zu beheben. Glüht man ein Stück gesättigten Stahles aus, so besteht er bekanntlich nur aus sehr dünnen Blättchen, die abwechselnd hart und weich sind. Alle Anzeichen sprechen dafür, dass die harten Blättchen Cementit, die weichen aber Ferrit sind. Um ganz sicher zu gehen, kann man die Masse in kalter verdünnter Salzsäure lösen, wobei ein zartblätteriger Rückstand erhalten wird, der praktisch allen Kohlenstoff des Stahles enthält und dessen Zusammensetzung der Formel Fe_3C entspricht.

Die chemische Zusammensetzung des Martensites ist noch nicht sichergestellt.

Das systematische Studium dieser 4 Bestandtheile hat schon manches Licht auf bisher dunkle Punkte geworfen, und wird wohl eines Tages der chemischen Analyse gleichwerthig erkannt werden. „An diesem Endresultate“, sagt Professor Martens, „kann niemand zweifeln, der selbst solche Untersuchungen ausgeführt hat, oder Gelegenheit hatte, eine Sammlung von Metallschliffen zu studiren“. Beide Untersuchungsmethoden ergänzen einander.

Sauveur hält Hadfield nicht für einen „Carbonisten“, sondern für einen Anhänger der Carbidtheorie.

Scott hat auf einen scheinbaren Widerspruch zwischen Fig. 32 und 37, aufmerksam gemacht. Thatsächlich entspricht die Structuränderung bei dem Stahl mit 0,22% C (Fig. 37) genau seinen kritischen Punkten und somit der Behauptung: „jeder kritische Punkt ist von einer Structuränderung begleitet, welche mit demselben beginnt und endet, und innerhalb jener Temperaturintervalle, welche keine kritischen Punkte umfassen, findet auch keine Structuränderung statt.“ In diesem speciellen Falle liegen die kritischen Punkte jedoch nicht an der in Fig. 32 bezeichneten Stelle. Letzteres Diagramm ist aus zahlreichen Beobachtungen abgeleitet, und mit nur sehr wenigen Ausnahmen liegen die Wärmeentwicklungen wirklich innerhalb der hier bezeichneten Grenzen. Howe's Stahl bildet offenbar eine dieser Ausnahmen. Ar_3 fehlt (wir finden daher auch keine Structuränderungen zwischen 800° und 750° C), und Ar_2 und Ar_1 treten bei niedrigeren Temperaturen als gewöhnlich auf, was wohl von dem relativ hohen Gehalte an Mangan (1,19%) und anderen Verunreinigungen (0,31% Si) herrühren dürfte. Thatsächlich erhielt Professor Arnold mit einem Stahl von gleichem Kohlenstoffgehalt, aber weit weniger Verunreinigungen (0,05% Mn und 0,05% Si) drei deutlich unterschiedene kritische Punkte bei 782°, 733° und 686° C, was mit dem Diagramm der Fig. 32 übereinstimmt.

Scott hält es für schwer möglich, die Härtung des Stahles aus der bloßen Diffusion des Carbides Fe_3C

in Eisen abzuleiten, und hält die Annahme von in gleicher Weise in Eisen vertheiltem Diamant für berechtigt. Sauveur hält diese Erklärung für noch unzureichender, da die Menge des diffundirten Diamantes nur $^1/_{15}$ der Menge des Carbides ausmachen würde.

Dass Cementit der härteste mikrographische Bestandtheil des Stahles sei, ist gewiss. Müller theilt ihm die Härte des Feldspathes (6 der Moh s'schen Scala) und Behrens eine ähnliche zu. Der Stahl in Fig. 16 lässt sich nur sehr schwer von dem in Fig. 11 ritzen, weil die großen Cementitausscheidungen den Perlit schützen, während der Stahl der Fig. 14 leicht durch jenen der Fig. 11 geritzt werden kann, weil dessen freie Cementitplättchen außerordentlich dünn und daher auch sehr brüchig sind.

Scott's Erklärung der Angreifbarkeit des Diamantes bei Auflösen des Martensites entspricht ganz einer ähnlichen Sauveur's bezüglich des vertheilten Carbides. Da hierüber die Ansichten jedoch getheilt sind, bedarf diese rein chemische Frage noch einer sorgfältigen Untersuchung.

Gewiss können auch mit sehr verdünnten Säuren gute Aetzungen gemacht werden, sie erfordern aber größere Uebung.

Professor Arnold ist der Ansicht, dass nur gehärteter Stahl mit 0,9% C bloß aus seinem Subcarbid bestehe, dass dieses aber in ungesättigtem, kohlenstoffarmem Stahl im Eisen gelöst oder diffundirt sei und mit demselben eine mikro-mechanische Mischung bilde.

Arnold's Begründung der Nichtabscheidbarkeit des Kohlenstoffes in bestimmten Massen (weil er sonst beim Lösen des Stahles im Rückstand bleiben müsste, statt als Kohlenwasserstoff zu entweichen) liefert nur den Beweis der Nichtexistenz von freiem, ungelöstem Kohlenstoff, aber nicht für die Existenz des Carbides Fe_{24} C. Ueberdies sind die Allotropisten ohnehin zu glauben geneigt, dass der Kohlenstoff als Carbid im Eisen vertheilt ist.

Auf die Bemerkungen Arnold's über Sauveur's Ansichten bezüglich der Beobachtung, dass Stahl mit

0,9% C beim Abkühlen ein Maximum an Wärme entwickle, sagt letzterer:

Betrachten wir die Figuren 9, 11 und 13, welche die Structur von gehärtetem Stahl mit respective 0,35, 0,80 und 1,20% C darstellen. Der erste Stahl ist eine Mischung von Martensit und Ferrit, der zweite ist gesättigt, enthält also nur Martensit, der letzte ist eine Mischung von Martensit und Cementit. Welche auch die wahre Natur des auftretenden Phänomens sei, wir wissen, dass während der langsamen Abkühlung bei Ar_1 eine gewisse Wärmeentwicklung statthat, welche durch die Umwandlung des Martensites in Perlit bedingt ist (Fig. 10, 12 und 14). Der Ferrit der ersten Probe wie der Cementit der letzten bleiben unverändert, sie haben also auch keinen Antheil an der Wärmeentwicklung, d. h. nur der Martensit ist thermisch activ. Offenbar muss somit die zweite Probe, welche nur aus Martensit besteht, bei der Abkühlung mehr Wärme entwickeln als die beiden anderen, welche auch Ferrit, respective Cementit, also jedenfalls weniger Martensit enthalten als der gesättigte Stahl.

Bezüglich der abweichenden Ansichten Arnold's und Sauveur's über den Krystallisationspunkt des Eisens muss der Leser selbst den Schiedsrichter machen. Professor Arnold behauptet, dass nach Sauveur's Ansicht „Eisen, das auf etwa 1200° C erhitzt wurde, nach seiner Abkühlung auf beispielsweise 1100° C aus großen Krystallen bestehe“. Ganz im Gegentheile würde Sauveur vermuthen, dass wir in Anbetracht der kurzen Krystallisationsperiode, nur sehr kleine Krystalle finden würden.

Hibbard erinnert an die Theorie von Langley und Metcalf, welche die Härtung des Stahles auf Spannungen im plötzlich gekühlten Metalle zurückführen; Metcalf sagt: „Gehärteter Stahl kann als eine gefrorene (congealed) Flüssigkeit im Zustande der Tension betrachtet werden; denn alle bekannten Erscheinungen können zurückgeführt, alle bekannten Zustände können mit Sicherheit producirt werden durch die bekannte Anwendung von Wärme und Kraft.“

Sauveur hat diese Theorie in vorstehender Abhandlung absichtlich nicht in Betracht gezogen. Die Härtung wird — gleichgiltig wodurch sie bedingt sein möge — während der kritischen Punkte erzielt oder vernichtet; es muss somit ein ursächlicher Zusammenhang zwischen letzteren und den Härtungserscheinungen bestehen, und eine Theorie, welche diesem Zusammenhange nicht Rechnung trägt, kann bei dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse nicht aufrecht erhalten werden.

Schreckt man einen Stahl knapp ober seiner kritischen Temperatur ab, so ist er vollkommen gehärtet, erfolgt seine Abschreckung unter dieser Temperatur so ist er nicht gehärtet. Eine Temperaturdifferenz von weniger als 10° C bewirkt so enorme Unterschiede! Dass sich gehärteter Stahl im Zustande innerer Spannungen befindet, scheint wohl sicher, aber diese können nicht die Ursache der Härtung sein. Warum werden denn andere Metalle durch plötzliche Abkühlung nicht gleichfalls gehärtet?

Endlich hat uns Howe gezeigt, dass nach Entfernung jener Partie einer gehärteten Stahlstange, in welcher die Spannungen am größten sein mussten, die übrig bleibenden Partien nicht nur nicht weicher, sondern in einigen Fällen beträchtlich fester waren, als die ganze Stange.

Nach der Spannungstheorie müsste die Härte eines und desselben Stahles mit steigender Abschreckungstemperatur immer mehr wachsen; indessen nimmt die Härte — wenn eine gewisse Härtungstemperatur einmal erreicht ist — mit weiterer Steigerung derselben, wenn überhaupt, nur sehr wenig zu. Nach der Spannungstheorie sollte die Härtung mit fallender Abschreckungstemperatur allmählich abnehmen, während sie thatsächlich beim kritischen Punkte plötzlich aufhört.

Sauveur glaubt, dass ein eingehendes Studium der vorliegenden Discussion zu dem Schlusse führe, dass für allotrope Zustandsänderungen des Eisens bei gewissen kritischen Temperaturen gewichtige Anzeichen vorhanden seien. Es handelt sich jetzt um folgende Fragen: 1. Trägt die allotrope Zustandsänderung zur Härtung des Stahles

bei? und 2. Ist sie, wenn dies der Fall ist, die einzige Ursache der Härtung?

Howe vermuthet, dass sowohl die allotropen Zustandsänderungen als der Zustand, in welchem sich der Kohlenstoff befindet, bei der Härtung des Metalles mitwirken. Allotropes Eisen, sagt er, ist sehr fest, aber nicht sehr hart; daher die Festigkeit und relative Weichheit sehr rasch abgekühlten, kohlenstofffreien Eisens und Manganstahles, während die Härtungskohle Härte im mineralogischen Sinne bewirkt; daher die sehr große Härte von abgeschrecktem, kohlenstoffreichem Stahl.

Osmond schreibt nur dem β-Eisen mineralogische Härte zu, während das γ-Eisen fest, aber nicht sehr hart sei.

Sauveur will hier nur in Kurzem auf jene Argumente Osmond's eingehen, welche sich unmittelbar auf die von Ersterem ausgesprochenen Ansichten beziehen.

Osmond glaubt, dass der Satz „in jenen Temperaturzonen, in welchen kein kritischer Punkt auftritt, findet auch keine Aenderung in der mikrographischen Zusammensetzung statt“, nur für mittelharte Stahlsorten richtig sei. In sehr weichem Stahl und in solchem mit mehr als 0,9% C findet er, dass auch außerhalb der kritischen Temperatur Structuränderungen vor sich gehen. Die Angaben, welche Osmond bezüglich weichen Stahles (0,14% C) macht, sind nicht beweisend. Man sieht wohl, dass zwischen 1000 und 1340° eine Aenderung in der mikrographischen Zusammensetzung stattfindet; aber es ist nicht ersichtlich, ob diese Aenderung nicht von einer Verzögerung (bei der Abkühlung) begleitet ist. Thatsächlich wurde von Dr. Ball und, wie Sauveur glaubt, auch von anderen in der Nähe von 1300° ein kritischer Punkt gefunden.

Bei zu einer hohen Temperatur erhitztem, kohlenstoffreichem Stahl beobachtet Osmond eine sehr allmählich verlaufende, also über ein großes Temperaturintervall vertheilte Aenderung der mikrographischen Zusammensetzung, weshalb auch kein kritischer Punkt auftritt. Bei etwa 800° C tritt ein neuer Bestandtheil

auf, dessen Menge wächst, während die des freien Cementits entsprechend abnimmt und endlich gänzlich verschwindet. Gewiss widerspricht dies Sauveur's oben citirter Annahme; er glaubt, dass die Richtigkeit derselben wegen dieses einzigen Umstandes nicht zu rasch angezweifelt werden sollte, wenigstens nicht, bevor das Auftreten und die Natur dieses neuen Bestandtheiles eingehender studirt ist.

Die Art des Auftretens und die Eigenschaften des Austenits bieten eine Reihe von Schwierigkeiten dar. Ein bei hoher Temperatur (etwa 1000° C) abgeschreckter Stahl mit 1% C besteht nur aus Martensit (Osmond) und ist daher sehr hart. Andererseits enthält ebenso behandelter Stahl mit 1,5% C rund 50% Martensit und 50% Austenit. Der Austenit ist nach Osmond viel weicher als Martensit, da er von einer Nadel geritzt werden kann; letzterer Stahl sollte daher viel weicher sein als ersterer, was jedoch nicht der Fall ist.

Osmond vergleicht die Bildung des Martensit mit einer internen Concentration, und es würde thatsächlich scheinen, als ob es so wäre. Und doch wäre es zu verwundern, wenn dem wirklich so sei, da die Kohlung des Ferrites nicht successive vor sich geht, sondern sich in dem kurzen Temperaturintervalle vollzieht, welche den kritischen Punkten entspricht.

In jedem Falle bleibt es richtig, dass die Structuränderungen und die thermischen Verzögerungen, welche bei der Erwärmung oder Abkühlung des Stahles auftreten, in einem engen Zusammenhange stehen. Sind erstere nicht die primäre Ursache der letzteren, so lässt sich doch stark vermuthen, dass sie die nächste Ursache sind. Allerdings beantwortet sich damit die Frage noch nicht, welche der aufgezählten Theorien die primäre Ursache darbiete. Sauveur bekennt offen, dass die Thatsache, dass kohlenstofffreies Eisen die oberen Verzögerungen besitzt, und dass es durch plötzliche Abkühlung stark gehärtet werden kann, die Hypothese unmöglich zu machen scheint, dass die Härtung des Stahles durch die früher besprochenen Structuränderungen

veranlasst sei. Sie widerspricht dieser Hypothese ebenso, wie der Kohlenstoff- oder Carbidtheorie.

Sauveur hat Osmond's vorliegende Aeußerungen über die Allotropentheorie so verstanden, dass in weichem Stahl während der drei kritischen Punkte folgende Veränderungen vor sich gehen.

Ober Ar_3 befindet sich alles Eisen im γ-Zustande und bildet mit dem Kohlenstoff Martensit.

Bei Ar_3 wird eine gewisse Menge Eisen abgeschieden und geht in den β-Zustand über, während das Eisen des Martensites im γ-Zustande verharrt. Das Metall besteht somit aus freiem Beta-Eisen und aus Gamma-Martensit.

Bei Ar_2 wird abermals Eisen abgeschieden und das ganze freie Eisen geht in den Alpha-Zustand über, während das Eisen des Martensites noch im Gamma-Zustande verharrt. Das Metall besteht daher aus Alpha-Eisen und Gamma-Martensit.

Bei Ar_1 bleibt das freie Alpha-Eisen ungeändert, das Gamma-Eisen des Martensites geht aber in den Alpha-Zustand über, während sich gleichzeitig der Zustand (oder die Vertheilung?) des Kohlenstoffes ändert und Perlit gebildet wird.

Diese neue Fassung der Allotropentheorie bedarf einer eingehenden Prüfung.

Sie erklärt, warum der zwischen Ar_1 und Ar_2 auftretende Martensit sehr hart ist, was nicht der Fall sein könnte, wenn sich der Eisengehalt desselben ebenso wie das freie Eisen im α-Zustande befände. Hienach sollte weicher Stahl (mit beispielsweise 0,22 % C) nach dem Abschrecken zwischen Ar_1 und Ar_2 viel weicher sein, als wenn er ober Ar_2 abgeschreckt worden wäre, denn ersterer enthält 70 % weiches α-Eisen, während letzterer nur aus Martensit besteht. Er ist auch thatsächlich etwas weicher, aber keineswegs in einem solchen Grade, als hienach zu vermuthen wäre.

Andererseits soll es bloß γ-Martensit geben, während die magnetischen Eigenschaften von gehärtetem mittelhartem Stahl, der nur aus Martensit besteht, auf die Gegenwart beträchtlicher Mengen von α Eisen hinweisen.

Wenn aber der Martensit nur γ-Eisen enthält, so müsste er — unabhängig von seinem Kohlenstoffgehalte — immer dieselbe Härte besitzen. Ja, er sollte nicht einmal sehr hart sein, weil auch das γ-Eisen nicht sehr hart ist. Allerdings können diese Widersprüche seitens der Allotropisten leicht durch die Annahme beseitigt werden, dass der Martensit bei h o h e r T e m p e r a t u r nur γ-Eisen enthalte, von dem aber ein (vom Kohlenstoffgehalte und der Art der Abkühlung abhängiger) Theil bei fortschreitender Abkühlung in den β- und α-Zustand übergehe.

Es müsste daher zwischen Ar_3 und Ar_2 abgeschreckter Stahl mehr β-Eisen enthalten als beim Abschrecken ober Ar_3 und daher auch eine größere mineralogische Härte besitzen.

Vorstehendes zeigt, welch reges Interesse man gerade jetzt der theoretischen, wissenschaftlichen Lösung der Frage nach den Ursachen der Härtungserscheinungen entgegenbringt, wie die hervorragendsten Forscher auf diesem Gebiete thätig sind, wie immer neue Thatsachen und Entdeckungen und demzufolge auch Modificationen der bestehenden, sowie neue Theorien auftauchen; aber auch wie sich die Ansichten immer mehr klären, und — trotz der neu aufgestellten Theorien — einander immer näher kommen.

Die bedeutende Rolle, welche der Kohlenstoff bei den Härtungstheorien spielt, findet allgemeine Anerkennung, die Ansichten über die Existenz allotroper Zustände des Eisens sind noch immer sehr getheilt und bilden den Hauptgegenstand der Discussionen, doch haben gerade die Kämpfe für und gegen diese Theorie unsere Kenntnisse auf diesem Gebiete am meisten gefördert.

Immer mehr bricht sich die Ansicht Bahn, dass Eisen und Stahl als feste Lösungen anzusehen sind, und auf diese Ansicht gestützte Forschungen versprechen zur Klärung der noch bestehenden Meinungsverschiedenheiten wesentlich beizutragen. Die mikroskopische For-

schung hat nicht nur bereits sehr bedeutende Erfolge erzielt, sondern findet auch immer mehr Eingang in der Praxis und wird wohl bald als unentbehrliche Ergänzung der chemischen Untersuchung allgemein anerkannt werden. Die Chemie endlich bestrebt sich immer mehr, neben den alten Bauschanalysen Methoden zu finden, um die nähere Zusammensetzung der Eisenmaterialien ermitteln zu können, und die eben versuchte Anwendung der Methoden der organischen Chemie auf die Untersuchung von Eisen und Stahl verspricht bedeutende Erfolge.

Unter den neuen Entdeckungen auf unserem Gebiete nimmt der Austenit aus dem Grunde eine besonders hervorragende Stellung ein, weil anscheinend bisher noch von keiner Seite eine Annahme über seine eigentliche Natur gemacht wurde. Ein Versuch in dieser Richtung scheint aber gar nicht so schwierig, wenn wir die Eisenlegirungen als Lösungen betrachten und von diesem Standpunkte aus die Vorgänge bei der Abkühlung kohlenstoffreicherer Eisenlegirungen in Betracht ziehen.

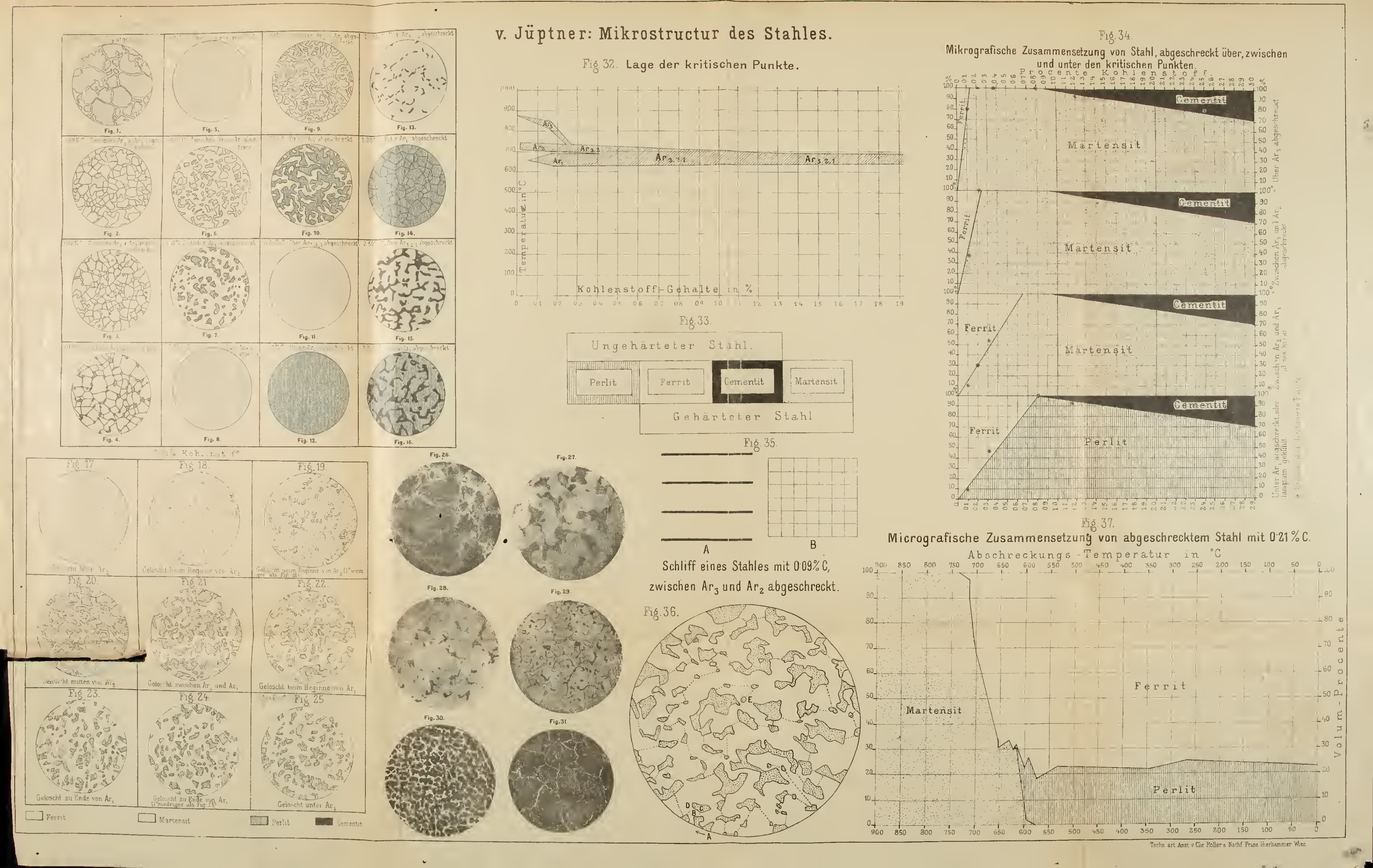
Sehr kohlenstoffreiches Eisen scheidet bei der Abkühlung theils schon im flüssigen Zustande, theils während und nach der Erstarrung Graphit aus. Unzweifelhaft muss daher das Eisen bei sehr hoher Temperatur Kohlenstoff als solchen gelöst enthalten. Bei weiter fortschreitender Abkühlung wird aus kohlenstoffreichem Eisen Cementit (d. i. Eisencarbid von der Zusammensetzung $C_n Fe_{3n}$) abgeschieden, und es ist sehr wahrscheinlich, dass es auch bereits als solches in der Lösung vorhanden war. Thatsächlich wird auch der Martensit gegenwärtig von den meisten Forschern als Lösung von $n Fe_3 C$ (oder von $n Fe_3 C, Fe_{21}$) in Eisen betrachtet, wofür auch die große Härte dieses Bestandtheiles spricht, da ja $C_n Fe_{3n}$ (Cementit) als der härteste Bestandtheil des Eisens allgemein anerkannt wird. Weiter ist es bekannt, dass, wenn kohlenstoffreicher Stahl lange Zeit auf hoher Temperatur erhalten wird, Temperkohle (also wieder elementarer Kohlenstoff) zur Abscheidung gelangt, was doch nur unter der Voraussetzung möglich ist, dass er schon als solcher im Eisen gelöst war. Ueberdies ist es bekannt, dass das Eisencarbid schon bei 800° C zu

dissociiren beginnt und bei 1100° C schon in erheblichem Grade zersetzt ist.

Sollte nun diese Lösung von elementarem Kohlenstoff in Eisen, die bei hohen Temperaturen unzweifelhaft existiren muss, nicht auch unter dem Mikroskope in irgend einer Weise kenntlich sein? Nun ist gerade der Austenit ein solcher ziemlich kohlenstoffreicher Bestandtheil kohlenstoffreicherer Eisensorten, der nur bei hohen Temperaturen auftritt und dessen geringe Härte (etwa die des Ferrites) es sehr unwahrscheinlich macht, dass er Carbid in erheblichen Mengen enthalten könne. Alle diese Umstände lassen die Annahme nicht für zu gewagt erscheinen, dass der Austenit eine Lösung von elementarem Kohlenstoff in Eisen darstelle, während der charakteristische Bestandtheil des Martensites Eisencarbid (oder Subcarbid?) sei.

Vielleicht könnte man sogar noch einen Schritt weiter gehen. Bekanntlich setzt Mangan die Lage der kritischen Punkte, also auch die Temperaturen, bei welchen sich die verschiedenen mikrographischen Structuränderungen vollziehen, sehr bedeutend herab. Ließe sich nicht die relativ geringe Härte des Manganstahles durch die Annahme erklären, dass ein Theil des Kohlenstoffes auch bei gewöhnlicher Temperatur im elementaren Zustande verharrt? — In diesem Falle würde sich wahrscheinlich Austenit nachweisen lassen, doch wäre es immerhin auch möglich, dass bei manganreicheren Eisenlegirungen keine Trennung von Martensit und Austenit stattfindet und dass wir es hier mit einer gemeinsamen Lösung von Kohlenstoff und Carbid zu thun haben könnten.

Druck von Gottlieb Gistel & Comp. in Wien.



v. Jüptner: Mikrostructur des Stahles.
Fig. 32. Lage der kritischen Punkte.
Temperatur in °C
Kohlenstoff-Gehalte in %
Fig. 33.
Ungehärteter Stahl.
Perlit
Ferrit
Cementit
Martensit
Gehärteter Stahl
Fig. 34.
Mikrografische Zusammensetzung von Stahl, abgeschreckt über, zwischen und unter den kritischen Punkten.
Procente Kohlenstoff
Cementit
Martensit
Ferrit
Perlit
Fig. 35.
A
B
Schliff eines Stahles mit 0·09 % C, zwischen Ar3 und Ar2 abgeschreckt.
Fig. 36.
Fig. 37.
Micrografische Zusammensetzung von abgeschrecktem Stahl mit 0·21 % C.
Abschreckungs-Temperatur in °C
Volum-Procente
Martensit
Ferrit
Perlit
Fig. 17
Fig. 18
Fig. 19
Fig. 20
Fig. 21
Fig. 22
Fig. 23
Fig. 24
Fig. 25
Geloscht zwischen Ar2 und Ar1
Geloscht beim Beginne von Ar1
Geloscht zu Ende von Ar1
Geloscht unter Ar1
Ferrit
Martensit
Perlit
Fig. 26.
Fig. 27.
Fig. 28.
Fig. 29.
Fig. 30.
Fig. 31.
Techn. art. Anst. v. Chr. Höller's Nachf. Franz Iberhammer Wien







